

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR – BATNA



Mémoire de Magister

Filière : Physique

Option : physique des Matériaux métalliques et Semi conducteur

Présenté par :

Mlle.BAATOUCHE MOUNA

THEME

**Etude structurale des interfaces d'une couche mince en
YBaCu₃O_{7-δ} déposée sur différents substrats.**

Soutenu publiquement le :

Devant le jury :

M. Chahdi	Professeur à l'université de Batna	Président
N. Bouzid	Maître de conférence université de Ouargla	Examinateur
A .Ben Haya	Maître de conférence université de Batna	Examinateur
A. Belgacem Bouzida	Maître de conférence université de Batna	Examinateur
M. Tidjani	Professeur à l'université de Ouargla	Reporteur

REMERCIEMENTS

En achèvement ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur Monsieur TIDJANI M^{ed} EL KHAMESS, professeur et le recteur de l'université KASDI MERBAH Ouargla, pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement, je le remercie également pour me faire part de son expérience, de son soutien. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur CHAHDI professeur à l'université de Batna pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie Monsieur A.BELGACEM BOUZIDA, maître de conférence à l'université de Batna, N.BOUZID maître de conférence à l'université d'Ouargla et BEN HAIA maître de conférence à l'université de Batna, d'avoir eu l'amabilité d'accepter de participer dans ce jury.

Je remercie aussi tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Ce travail n' pu être réalisé sans la contribution précieuse de Monsieur N.GURAICHE, directeur d'entreprise servising ENSP Hassi Messaoud.

Mes remerciements s'adressent à Dr. M^{ed}KARRICHE pour les aides et contributions précieuses.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à Melle H.ZERROUKI maître assistante chargé de cours à l'université d'Ouargla pour sa grande patience et également Monsieur A.MAMANOU maître assistant chargé de cours à l'université d'Ouargla.

Je remercie également Messieurs A.OUAHAB, DJ.SEGHIRI pour m'avoir aidé et soutenu durant la réalisation de ce travail.

L'esprit d'amitié et de collaboration de l'ensemble des enseignants et des travailleurs de l'université d'Ouargla a contribué considérablement aux meilleurs conditions de la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des tableaux.....	1
Liste des figures.....	2
Introduction générale.....	5
Chapitre I : Généralités	
I.1 La supraconductivité.....	9
I.1.1 Les grandeurs caractéristiques d'un supraconducteur.....	9
I.1-2 Propriétés d'un supraconducteur.....	9
I.1-3 Origine de la supraconductivité.....	11
I.1-4 Prédications principales du modèle BCS.....	12
I.1-5 Applications techniques des supraconducteurs.....	13
I.2- Les supraconducteurs.....	14
I.2-1 éléments simples.....	14
I.2-2 Alliages.....	14
I.2-3 Le groupe A15.....	14
I.2-4 Phase chevral.....	15
I.2-5 Les supraconducteurs à haute température critique type céramique.....	16
La structure pérovskite.....	16
Le supraconducteur LaACuO.....	17
Le supraconducteur YBCO.....	20
I.2-6 Les autres familles des supraconducteurs.....	25

Chapitre II : surface et l'interface

II.1 Les surfaces.....	29
II-1.1 Approche cristallographique (Modèle TLK).....	29
II.1.2 Structure des surfaces d'oxydes.....	30
II- 1.3 Terminaisons des surfaces d'oxydes.....	31
a. Surface de la structure de type NaCl.....	32
b. Surfaces de la structure pérovskite ABO ₃	32
II-2 Interface solide-solide.....	34
III -2.1 l'interface homophase.....	34
a. Joints de faible désorientation.....	36
b. Joint de forte désorientation.....	38
III -2.2 Interface hétérophase.....	40
1. Aspect géométrique.....	40
2. Relation d'orientation.....	41
3. Relations d'épitaxies.....	42
4. Le désaccord de réseau.....	43

5. L'état de cohérence de l'interface film/ substrat	43
6. Modes de relaxation	44
A. Relaxation par la formation des dislocations	47
B. Relaxation par la formation d'une structure polydomaine.....	57

Chapitre III : la théorie de déposition de couche mince

III.1 Formation d'une couche mince.....	70
III.1.1 Nucléation.....	70
III.1.2 Formation de l'interface	70
III.1.3 Croissance de la couche	71
A. Mode de croissance	71
B. Modèles théoriques de croissance initiale	72
III.2 Paramètre de croissance de YBCO.....	78
III.2.1 Le substrat.....	80
III.2.2 la pression d'oxygène	82
III.2.3 Température du substrat.....	83
III.3 Effets des conditions initiales de croissance sur la structure de l'interface	84
III.4 Techniques de déposition de couche mince en YBCO.....	87
III.4.1 Dépôt physique en phase vapeur.....	88
III.4.2 déposition par CVD	92
III.5 Essai de comparaison des méthodes	94

Chapitre IV : Traitement des résultats

IV-1 Procédure de croissance de YBCO	100
IV-2 Techniques de caractérisation de la couche mince.....	101
IV-2-1 Principe d'un Microscopie Electronique à Haute Résolution MEHR	101
IV-2-2 L'image de HREM d'une couche mince d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	104
IV-3 Relation d'orientation	107
1- YBCO/MgO	107
2-YBCO/SrTiO ₃	108
IV-4 Microstructure de l'interface.....	114
1- Système YBCO/MgO	114
2- Système YBCO/SrTiO ₃	118
3- Système YBCO/LaAlO ₃	122
IV-5 Discussion.....	123
Conclusion Générale	127
Référence	131

Liste des figures

N°	chapitre	Titre	page
Fig I.1	I	dépendance de la résistivité avec la température.	4
Fig I.2	I	alimantation en fonction du champ magnétique appliqué : (a) type I ;(b) type II.	5
Fig I.3	I	Maille élémentaire d'un alliage de structure A_{15} de composition A_3B .	10
Fig I.4	I	Maille d'élément $PbMo_6S_8$ du phase de Chevrel.	10
Fig I.5	I	Maille élémentaire de la structure pérovskite de cristal $CaTiO_3$.	12
Fig I.6	I	Structure de $SrCuO$	14
Fig I.7	I	Maille élémentaire d' $YBa_2Cu_3O_7$ phase supraconductrice.	15
Fig I.8	I	Influence de la concentration d'oxygène sur T_C de YBCO.	16
Fig I.9	I	Phase orthorhombique supraconductrice (gauche) et tétragonale isolante (droite) de YBCO.	18
Fig II.1	II	Défauts sur les surfaces.	21
Fig II.2	II	Deux terminaisons différentes de la surface (100) du $SrTiO_3$.	23
Fig II.3	II	Création d'un joint de grain par désorientation de deux grains autour d'un axe.	25
Fig II.4	II	joint de flexion symétrique.	26
Fig II.5	II	Réseau de coïncidence $\Sigma 5$ formé par interpénétration de (a) de même réseau carrés, (b) de différent réseau. Mailles élémentaire désorientées (petits carrés) et maille du réseau de coïncidence (grand carré).	28
Fig II.6	II	dessins schématisé la structure d'interface : (a) cohérente, (b) semi cohérente, et (c) incohérente.	30
Fig II.7	II	relation d'épitaxie entre les substrats cubique et les films SHTc.	31
Fig II.8	II	déformation de maille cristalline (a) dépôt en compression, (b) dépôt en tension.	32
Fig II.9	II	relaxation par dislocations	34
Fig II.10	II	Relaxation dans les îlots : a) couche contrainte biaxiale, b) Le paramètre de maille peut se relaxer partiellement sur les surfaces libres constituant les flancs des îlots.	34
Fig II.11	II	l'état cohérent des contraintes entre le film d'YBCO et le substrat.	36
Fig II.12	II	l'état semi cohérente des contraintes dans le film YBCO sur un substrat avec un réseau des dislocations vis au niveau de l'interface.	38
Fig II.13	II	Structures possibles de domaine d'une couche contrainte subissant une transformation cubique-tétragonale.	41
Fig II.14	II	une carte des domaines de stabilité montre les régions possibles des structures de stabilité.	44
Fig II.15	II	Effet d'application d'un effort extérieur sur la carte des domaines de stabilité	45
Fig II.16	II	Carte de domaine de stabilité pour une transformation tétragonale – orthorhombique dans le plan de l'orthorhombicité et de tension externe.	46
Fig III.1	III	Modes de croissance possibles d'une couche mince.	50
Fig III.2	III	Des zones qualitativement différentes de croissance peuvent être	54

		obtenues en changeant la température de substrat et/ou le taux de dépôt	
Fig III.3	III	diagramme de phase de YBCO.	57
Fig III.4	III	proposant l'ordre des couches d'YBCO pendant la croissance sur la surface(100) de SrTiO ₃ .	63
Fig III.4	III	Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.	64
Fig III.5	III	principe d'une installation de dépôt par pulvérisation.	65
Fig III.7	III	Schéma du montage d'ablation laser.	68
Fig III.8	III	principe d'une installation de dépôt par CVD.	69
Fig IV.1	IV	Fonction de transfert de contraste cohérente	79
Fig IV.2	IV	structure idéal de YBa ₂ Cu ₃ O ₇ selon les projections (a)[100] et (b) [010]	80
Fig IV.3	IV	microdomaine du BaO.	81
Fig IV.4	IV	image de MEHR d'un défaut montre l'existence des plans additionnels de CuO.	81
Fig IV.5	IV	(a) image de MEHR d'un défaut due par l'inversion de plan de Barium et un couche d'Yttrium. (b) schéma idéal de ce type de défaut.	82
Fig IV.6	IV	diagramme de diffraction d'un secteur sélectionné pour déterminer les relations d'orientation entre le film YBCO et substrat MgO.	83
Fig IV.7	IV	diagramme de diffraction d'un secteur sélectionné pour déterminer les relations d'orientation entre le film YBCO et le substrat SrTiO ₃ .	84
Fig IV.8	IV	les valeurs estimés des températures du substrat pour la transition de l'orientation du film déposée.	86
Fig IV.9	IV	la croissance d'une couche d'YBCO sur une surface vicinale de substrat .	87
Fig IV.10	IV	croissance d'une couche mince d'YBCO sur une surface vicinale du substrat avec un désaccord trop élevée.	87
Fig IV.11	IV	croissance d'une couche mince d'YBCO en deux joint de grains aux bord de la marche.	88
Fig IV.12	IV	un schéma montre la dislocation $1/2 a_{\text{YBCO}} \langle 100 \rangle$ dans le film YBCO .	90
Fig IV.13	IV	Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/MgO(001) .	91
Fig IV.14	IV	Les distances entre les plans de réseau de deux matériaux différents sont mal accordées	92
Fig IV.15	IV	les joints de grains dans le substrat SrTiO ₃ de type (a) asymétrique et (b) symétrique.	94
Fig IV.16	IV	Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/SrTiO ₃ (001) .	95
Fig IV.17	IV	Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/LaAlO ₃ .	96
Fig IV.18	IV	Etat des contraintes d'un film de YBCO sur le substrat MgO.	98

Liste des tableaux

N°	chapitre	Titre	page
Tabl I.1	I	valeurs de la température critique des éléments simples.	9
Tabl I.2	I	Valeurs de la température critique des éléments du groupe A15.	9
Tabl I.3	I	Valeurs de la température critique des éléments du phase de chevrel.	11
Tabl I.4	I	Valeurs de la température critique des nouveaux supraconducteurs type céramique	11
Tabl I.5	I	Les données cristallographiques des compositions $La_{2-x}A_xCuO_{4-(x/2)+\delta}$	13
Tabl I.6	I	les propriétés dans et hors du plan (ab) d'YBCO.	16
Tabl II.1	II	l'énergie de désaccord pour les trois variantes de la phase tétragonale	43
Tabl II.2	II	L'énergie d'interaction indirecte des structures polydomaines possibles	43
Tabl II.3	II	la densité d'énergie élastique d'équilibre entre les domaines possibles.	43
Tabl III.1	III	Comparaison des propriétés des substrats les plus utilisés dans la croissance de YBCO.	60
Tabl III.2	III	L'énergie cinétique des ions (eV)	62
Tabl III.3	III	Estimation de quelques paramètres de dépôts pour les méthodes CVD et PVD. UHV signifie ultravide, VC, vide conventionnel	71
Tabl III.4	III	des données sur la synthèse et les propriétés des films SHTc déposé par diverses techniques.	72

Cette thèse comporte un ensemble de recherches qui s'inscrivent dans le cadre d'une problématique globale portant sur la conception d'étude et fabrication des composés planaires supraconducteurs. D'une part, elle établit l'une des préoccupations des chercheurs c'est la possibilité de fabrication d'une couche mince monocristal avec une concentration minimale de défauts. D'autre part, elle propose une étude analytique de ces couches déposées sur différents substrats qui permet à l'introduit les principes de l'étude structurale des interfaces solide/solide.

L'utilisation des supraconducteurs et notamment des nouveaux composés à haute température impose des critères assez rigoureux : ils doivent être capable de transporter des courants de densité supérieure à 10^9 A.m⁻² ; résister à des champs magnétiques élevés (jusqu'à 5T) ; avoir une résistance mécanique suffisante pour être utilisés dans des moteurs et des générateurs.

Cependant, en pratique, ce sont les imperfections structurales comme les joints de grains, qui compliquent la tâche technologique car ils se comportent comme des jonctions Josephson dites "natives" qui altèrent profondément les propriétés de transport des couches supraconductrices. Ces difficultés technologiques ont largement influencé les procédés d'élaboration des jonctions Josephson à haute température critique et les structures dérivées que sont les SQUID dc.

La plupart des développements en électronique sont basés sur des films de YBa₂Cu₃O₇. La qualité du film est caractérisée par son homogénéité et son courant critique. Elle est très dépendante des qualités de l'épitaxie réalisée et donc des substrats utilisés. Les substrats tels que SrTiO₃ ou MgO, initialement les plus utilisés, ont été depuis fortement concurrencés par LaAlO₃ et Al₂O₃ (saphir face R) pour les applications micro-ondes.

C'est sur le problème d'imperfections structurales que porte notre réflexion. Pour se faire les objectifs principaux assignés à cette étude sont les suivants :

- Etude structurale des couches minces supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ déposées sur deux types de substrats ayant différents paramètres de mailles, en utilisant différentes méthodes de déposition ;
- Etude des différentes caractéristiques des substrats et la théorie de déposition ;
- Le traitement des résultats expérimentaux obtenus grâce à l'utilisation du microscope électronique à haute résolution, nous permettent d'établir un choix convenable du monocristal à utiliser comme substrat, ainsi que la méthode adéquate pour déposer la couche mince ;

Ce mémoire est divisé en Quatre chapitres. Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur les supraconducteurs, les propriétés et la structure cristallographique ; la supraconductivité y est en partie définie. Dans le deuxième chapitre une introduction sur la structure des surfaces et sur les interfaces solide-solide.

Cette revue de la littérature nous permettra d'identifier d'une part la structure cristallographique et les propriétés du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ devant être contrôlé au cours de leur synthèse et d'autre part les caractéristiques principales des surfaces des substrats utilisées et des interfaces existant entre la couche mince et le substrat.

Le troisième chapitre renferme toute la théorie de déposition des couches minces. Il y a d'abord une introduction aux modes et les cinétiques de croissance. Ce chapitre aura pour objectif principal l'introduction des paramètres sur lesquels reposera le choix de la méthode de déposition.

Au quatrième chapitre est exposée la procédure de fabrication des échantillons de couches minces de YBCO. Les techniques de croissance et les méthodes de caractérisations y sont présentées. Les interprétations et le traitement des résultats obtenus sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre

La supraconductivité est un phénomène qui a lieu à des températures très basses et pour lequel un métal perd toute résistance électrique. Les courants électriques peuvent donc circuler à travers un métal sans aucune dissipation d'énergie.

Un courant peut ainsi circuler indéfiniment dans un circuit, du moment que ce circuit reste à une température inférieure à la température critique T_C (température en dessous de laquelle le matériau est supraconducteur). La température T_C est un paramètre essentiel pour le choix d'un supraconducteur en vue d'applications, ce n'est pas le seul et il n'est pas toujours déterminant, car bien d'autres caractéristiques du matériau, les densités de courant critique par exemple, doivent être prise en compte. Certaines des propriétés importantes n'ont d'ailleurs rien à voir avec la supraconductivité; ainsi, la malléabilité et la ductilité d'un corps sont des éléments de base pour déterminer les possibilités de mise en forme; la capacité calorifique, la conductivité thermique et la conductivité électrique à l'état normal sont aussi des paramètres qui jouent un rôle important lors de la mise en œuvre des supraconducteurs.

Certaines propriétés supraconductrices sont intrinsèquement liées à la nature du matériau, c'est à dire à sa composition chimique et sa structure cristallographique. En revanche, les densités de courant critique dépendent essentiellement de la microstructure, c'est à dire des défauts de toutes sortes introduits dans le matériau lors des opérations de mise en forme.

Au cours du temps, plusieurs familles de matériaux supraconducteurs ont été découvertes et ont fait ensuite l'objet d'études approfondies. On va passer, dans cette partie, en revue les principales d'entre elles, en insistant plus particulièrement sur celles qui ont donné lieu à une utilisation pratique intense, comme les céramiques à haute température critique.

I.1 La supraconductivité:

Découverte en 1911 par le physicien néerlandais Heike Kammerlingh Onnes [1], la supraconductivité – la disparition de toute résistance au passage du courant électrique dans certains matériaux - est un phénomène exceptionnel. Une conséquence de la résistance nulle est l'absence de perte d'énergie dans un circuit électrique fait d'un matériau supraconducteur. Nous sommes actuellement à un tournant important dans l'histoire de nos connaissances fondamentales et des applications de la supraconductivité. Peut-être plus que d'autres domaines de la matière condensée, la supraconductivité a subi déjà de telles révolutions au cours de son histoire, très brève par rapport à la science des matériaux plus classiques[1].

I.1.2 Grandeurs caractéristiques d'un supraconducteur :

Un matériau n'est supraconducteur que dans certaines conditions :

- La température doit être inférieure à la température critique T_C .
- La valeur du champ magnétique appliqué doit être inférieure à une valeur critique H_C .
- La densité de courant appliqué doit être inférieure à la densité de courant critique J_C .

I.1-3 Propriétés d'un supraconducteur :

- **Résistance zéro** : la variation de la résistivité ρ d'un supraconducteur avec la température, montre l'annulation de ρ à la température critique T_C ,

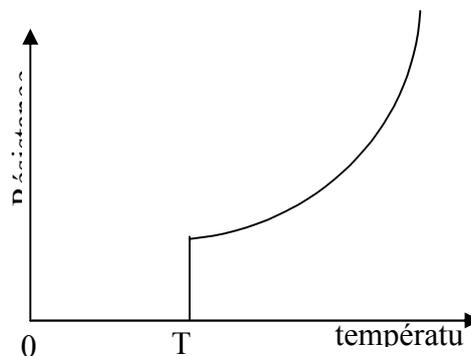


Figure I.1 :dépendance de la résistivité avec la température.

- **Effet Meissner:** Meissner et Ochsenfeld ont trouvé que lorsqu'un matériau supraconducteur était refroidi en dessous de sa température critique T_C , il expulsait tout le flux magnétique de son sein. Autrement dit, dans un supraconducteur l'induction magnétique est nulle, c'est à dire que les supraconducteurs sont parfaitement diamagnétiques. Donc ils ont la capacité de flotter ou "léviter" au dessus d'un aimant.
- **Champs critiques :** Divers métaux purs identifiés comme supraconducteurs, présentaient tous un diamagnétisme parfait en dessous d'une valeur critique du champ magnétique H_C (supraconducteurs de type I) figure I.2.a.

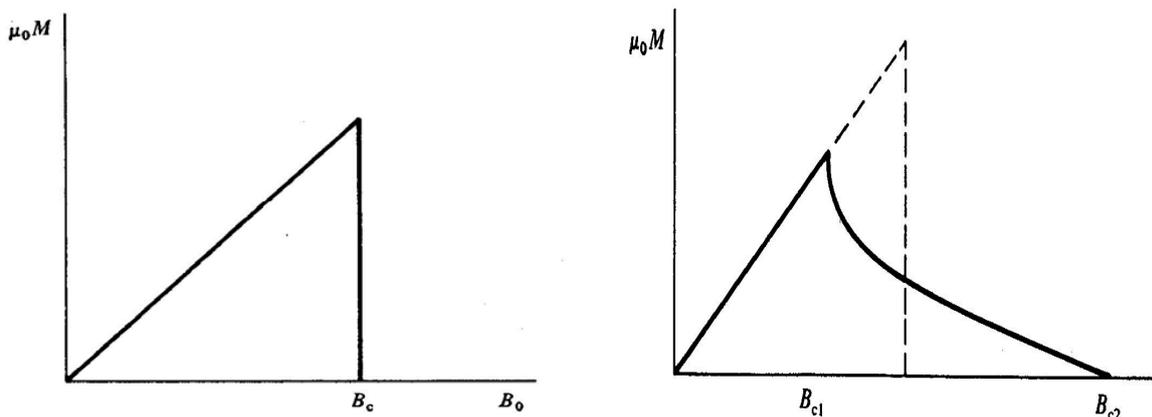


figure I.2 : alimantation en fonction du champ magnétique appliqué : (a) type I ;(b) type II.

Mais les supraconducteurs qui se comportent de manière différente font partie des supraconducteurs de type II (figure I.2.b) ayant les caractéristiques suivantes:

- Dans une substance supraconductrice de type II, les phénomènes sont identiques à ceux qui se produisent dans un supraconducteur de type I, tant que le champ magnétique extérieur H est inférieur de H_{c1} ; mais lorsque H est compris entre deux valeurs H_{c1} et H_{c2} , la substance conserve ses propriétés supraconductrices, dans ce cas les lignes d'induction magnétique pénètrent progressivement dans l'échantillon. Dans l'état mixte, la pénétration du flux magnétique se fait sous forme quantifiée, chaque quantum de flux, appelé vortex transporte un flux de 2.10^{-15} Wb.

- **Capacité calorifique** : en l'absence de champ magnétique la variation de la chaleur spécifique des supraconducteurs présente une discontinuité à la température critique T_C , c'est le cas typique d'une transition de phase du deuxième ordre.
- **Bande interdite** : lorsque $T < T_C$, il apparaît une bande interdite E_g dans le spectre de la densité électronique de l'ordre de $k_B T_C$.
- **Effet isotopique** : pour un supraconducteur conventionnel, la température critique dépend de la masse d'isotope M selon la relation suivante:

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (I.1) [2]$$

On sait que la fréquence de vibration ν d'une molécule diatomique est donnée par l'équation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (I.2) [2]$$

où μ est la masse réduite de la molécule et k la constante de force de la liaison. On voit que la fréquence de vibration dépend de la composition isotopique et qu'elle est proportionnelle à $1/\sqrt{\text{masse}}$. Ceci suggère aux physiciens que la supraconductivité était liée aux modes de vibration du réseau [2].

I.1-4 Origine de la supraconductivité:

D'après les propriétés des supraconducteurs mentionnées ci avant, le phénomène de la supraconductivité est lié à une certaine modification du comportement des électrons de conduction. Dans ces conditions, le réseau cristallin participe à la création de l'état supraconducteur (effet isotopique). C'est dans ce contexte que L. N. Cooper a montré en 1956 que la mer de Fermi formée par les électrons d'un métal à $T=0K$ est instable dès qu'il existe une interaction attractive entre les électrons, si faible soit-elle. Considérant un métal dont tous les états électroniques sont remplis jusqu'au niveau de Fermi E_F , il a ajouté une paire d'électrons au repos, c'est à dire dont les fonctions de Bloch correspondent aux vecteurs d'onde \vec{K} et $-\vec{K}$, et de spins opposés, et il a montré que s'il existe un potentiel d'interaction attractif entre ces deux électrons, la minimisation de l'énergie du système conduit à l'apparition d'un état lié des ces deux particules. En fait, l'ensemble des deux électrons est appelé la paire de Cooper [3].

Si le travail de L. N. Cooper ouvrait une voie nouvelle pour aborder l'étude des mécanismes microscopiques de la supraconductivité il restait néanmoins à déterminer l'origine de cet éventuel potentiel attractif entre les électrons. L'évidence expérimentale selon laquelle le réseau cristallin est impliqué dans le phénomène a conduit les auteurs à la théorie microscopique de Bardeen - Cooper et Schrieffer (BCS) à émettre l'hypothèse d'une interaction entre deux électrons par l'intermédiaire des vibrations du réseau, c'est à dire les phonons.

I.1-5 Prédiction principale du modèle BCS :

La théorie BCS fait appel aux techniques les plus évoluées de la physique du solide et nécessite un arsenal mathématique relativement lourd, qui n'est pas considéré dans notre travail. On se borne dans ce qui suit à en présenter les bases de façon intuitive.

Une présentation très schématique du processus d'interaction dans le modèle simplifié de Cooper repose sur l'écrantage par les autres particules du système (électrons et ions) de l'interaction coulombienne: en se déplaçant dans le métal, un des électrons supplémentaires attire les ions du solide qui ont donc tendance à se rapprocher de lui; ce faisant, la charge électrique est localement modifiée, de sorte que le potentiel électrostatique vu par l'autre électron peut dans certaines conditions conduire à une interaction attractive entre les deux électrons au lieu de la répulsion coulombienne attendue. Les paires de Cooper sont faiblement liées, leur séparation est typiquement de 10^6 pm pour les deux électrons. Il y a ainsi un recouvrement énorme entre différentes paires et l'appariement est un processus dynamique compliqué. Sous l'effet d'un champ électrique, les paires se déplacent à travers le réseau, mais de façon que leur arrangement soit préservé [2].

Bardeen, Cooper et Schrieffer ont été couronnés d'un Nobel en 1972. Malheureusement, depuis la découverte, des nouveaux matériaux supraconducteurs "à haute température" (HTS), en 1986, la théorie BCS ne rend plus du tout compte des phénomènes sur lesquels travaillent aujourd'hui les physiciens. On est donc à nouveau en panne d'explication. Des hypothèses empiriques sont certes avancées: la supraconductivité HTS serait liée à un certain degré d'alignement, ordonné dans le même sens, des "grains" de matière qui composent le matériau. Mais aucune démonstration d'une telle explication n'a encore été établie [4].

I.1-5 Application techniques des supraconducteurs:

Les utilisations des supraconducteurs sont fondées sur quatre principales propriétés: l'effet Meissner, l'absence de résistance électrique, la possibilité de créer des aimants supraconducteurs et l'effet Josephson.

- **Effet Josephson :**

Des effets nouveaux apparaissent si on couple faiblement deux supraconducteurs. Cela peut être fait, par exemple, en séparant deux supraconducteurs par une barrière très mince d'oxyde non conducteur. Les paires de Cooper peuvent alors passer d'un supraconducteur à l'autre par effet tunnel, un processus purement quantique. La barrière ou jonction tunnel ne se comporte donc pas comme un isolant mais bel et bien comme un supraconducteur. Les jonctions Josephson ont eu un grand intérêt dans l'industrie électronique particulièrement dans les appareils d'interférence quantique à supraconducteur (SQUIDS).

- ♦ **SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Device):**

Les SQUIDS consistent à mettre en parallèle deux jonctions Josephson reliées en boucle par une liaison supraconductrice. On a découvert qu'un champ magnétique même infime – on parle alors de quantum magnétique – produit au centre de la boucle supraconductrice provoque l'apparition d'un signal électrique dans cette dernière.

Les dispositifs SQUIDS constituent aujourd'hui le système de détection magnétique le plus “sensitif” mis à la disposition des scientifiques. Ils donnent lieu à des utilisations d'avant-garde en médecine, en particulier dans les domaines d'imagerie neurologique par magnéto-encéphalographie et de la cardiologie. Des applications importantes relèvent aussi du domaine de la métrologie et des sciences physico-chimiques [5].

I.2-Les supraconducteurs

I.2-1. éléments simples:

La supraconductivité fut découverte dans un élément simple, le mercure, puis le plomb.

Le tableau ci – dessous indique les éléments simples connus pour être supraconducteur.

Tableau I.1 : valeurs de la température critique des éléments simples.

Elément	Be	Ti	V	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
T _c (K)	0.26	0.39	5.0	0.55	9.1	0.92	8.2	0.49	0.16	4.5	0.01	1.7	0.66	1.4

I.2-2. Alliages:

Les meilleurs représentants de cette famille de supraconducteurs sont les Niobum – Zirconium (Nb – Zr T_c = 11 °k) et le niobium titane (Nb – Ti T_c = 9 °k) ayant une structure cristallographique cubique à face centrée, parce que ces deux matériaux restent, encore aujourd'hui, les matériaux de base pour l'essentiel des applications de la supraconductivité dans le domaine de électrotechnique.

I.2-3. Le groupe A15 :

Les composés du groupe cristallographique désigné par A15 ont une structure cristallographique d'un corps de composition A₃B est illustrée sur la figure (I-3), où les atomes A forment ainsi des chaînes parallèles aux trois directions cristallographiques (100), (010) et (001).

Pour les alliages à température critique élevée, le paramètre de maille varie entre 4.72 Å (V₃Si) et 5.30 Å (Nb₃Sn). Les températures critiques maximales de cette classe de supraconducteurs sont données ci-dessous (tableau I.2)

Tableau I.2 : Valeurs de la température critique des éléments du groupe A15.

Matériau	Nb ₃ Al	Nb ₃ Ga	Nb ₃ Ge	Nb ₃ Sn	V ₃ Ga	V ₃ Si
T _c (k)	18.9	20.7	23	18.3	14.8	17.1

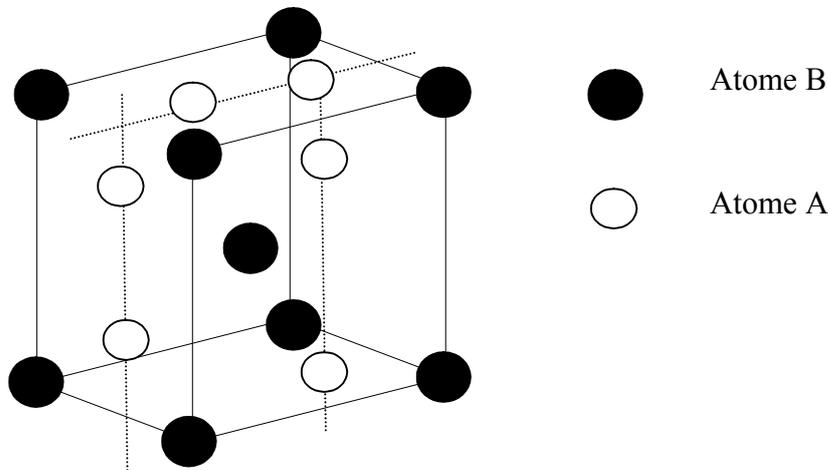


Figure I-3: Maille élémentaire d'un alliage de structure A_{15} de composition A_3B .

I.2-4. Phase de Chevrel:

La phase de chevrel du type $PbMo_6S_8$ qui a été développées jusqu'à produire des fils multibrins, malgré de très lourds handicaps de stabilité mécanique à surmonter, sont tous formés de noyaux octaédriques d'ensembles molybdène soufre de forme cubique sont alors empilés dans des cubes plus éléments (figure I.4).

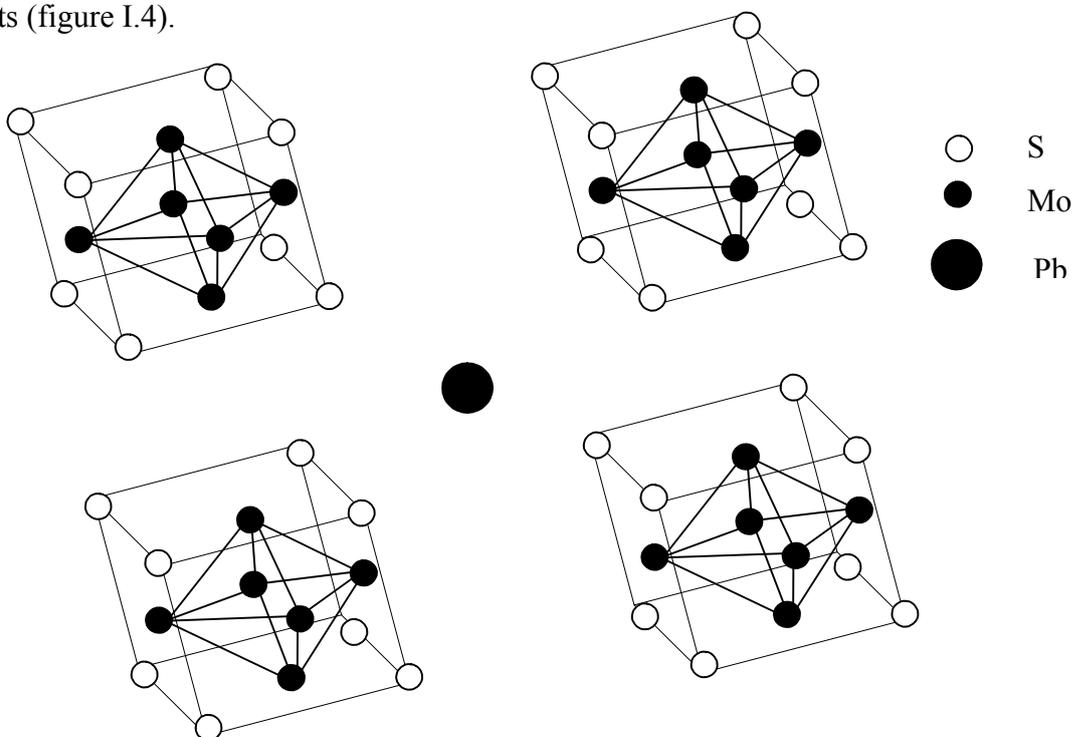


Figure I.4 : maille d'élément $PbMo_6S_8$ du phase de Chevrel.

Les températures critiques de ces matériaux sont plutôt inférieurs à celles des A15 (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Valeurs de la température critique des éléments de phase de chevrel.

matériau	PbNb ₆ S ₈	SnMo ₆ S ₈	LaMo ₆ Se ₈	MoS ₆ Br ₂	Mo ₆ S ₆ I ₂
T _C	15.2	14.2	11.4	13.8	14

I.2-5. Les céramiques :

La découverte de G. Bednorz et K.A. Muller en 1986 d'oxydes de cuivre mixtes de type La₂CuO₂ (dopé) ou YBa₂Cu₃O₇ dont la température T_C>77K. Par la suite, un nombre impressionnant de composés analogues ont été synthétisés en utilisant les techniques d'élaboration des céramiques [1] permet à dépasser 100K (tableau I.4) nommés les supraconducteurs à haute température critique SHTC.

Tableau I.4 : Valeurs de la température critique des nouveaux supraconducteurs type céramique

Matériau	T _C (K)
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	38
Eu ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{10-x}	43
(La, Sr, Ca) ₃ Cu ₂ O ₆	58
Pb ₂ Sr ₂ YCu ₂ O ₈	70
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	80
YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}	92
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	135

Structure cristalline :

Tous les corps appartenant à cette famille sont des oxydes de cuivre, caractérisés par l'existence de plans CuO₂, et dont la structure cristallographique est dérivée de la maille élémentaire

pérovskite (CaTiO_3) de type ABO_3 , A étant un alcalino-terreux et B un élément de valence plus élevée.

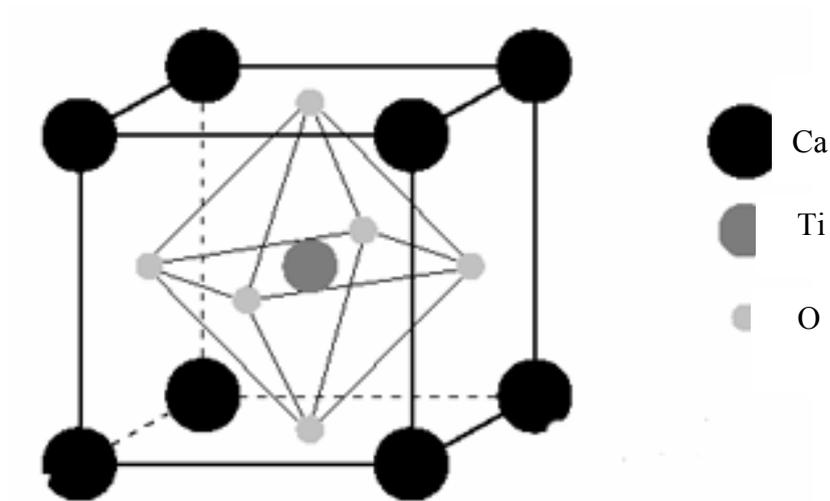


Figure I.5: Maille élémentaire de la structure pérovskite de cristal CaTiO_3 .

Le mécanisme physique qui est à l'origine de la supraconductivité dans cette classe de matériaux n'est pas entièrement élucidé, mais il semble établi que la supraconductivité ait lieu essentiellement dans les plans CuO_2 , séparés entre eux par un nombre variable, selon le composé, de couches non supraconductrices, qui peuvent servir de réservoir d'électrons en fonction de leur composition chimique [1].

- **Céramique de type $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-(x/2)+\delta}$:**

Ce type d'oxyde adopte la structure K_2NiF_4 déficitaire en oxygène (figure I.6) ; la symétrie de la cellule et les paramètres dépend du x qui est le taux de substitution et également de la teneur en oxygène c'est à dire de la pression d'oxygène et la température de la synthèse (tableau I.5) [6].

Tableau I.5 : Les données cristallographiques des compositions $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-(x/2)+\delta}$

structure	x	δ	composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Température de synthèse (°C)
Orthorhombique	0	0	La_2CuO_4	5.366	5.402	13.149	1100
	0.8	0.030	$\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_{3.99}$	5.351	5.368	13.200	1000
Tétraгонаle	0.25	0.100	$\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.97}$	3.775		13.247	1000
	0.33	0.120	$\text{La}_{1.66}\text{Sr}_{0.33}\text{CuO}_{3.95}$	3.776		13.250	1100
	0.50	0.100	$\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{CuO}_{3.85}$	3.773		13.204	1160
	0.66	0.092	$\text{La}_{1.33}\text{Sr}_{0.66}\text{CuO}_{3.75}$	3.775		13.150	1170
	0.88	0.088	$\text{La}_{1.12}\text{Sr}_{0.88}\text{CuO}_{3.64}$	3.773		13.073	1170
tétraгонаle	1.00	0.0	LaSrCuO_4	3.767		13.002	1200
	1.28	0.0	$\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{1.28}\text{CuO}_{3.36}$	3.761		12.922	1200
	1.34	0.0	$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{1.34}\text{CuO}_{3.33}$	3.759		12.907	1200
	1.20	0.0	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{1.20}\text{CuO}_{3.40}$	18.803		12.941	1200

- Les atomes de cuivre et les quatre atomes d'oxygène les plus proches se tiennent dans le plan ab en formant des réseaux d'atomes de Cu et d'O séparés par des plans d'autres atomes c'est l'arrangement du plan qui confère au cristal ses propriétés supraconductrices [2].
- $x=0$ le composé LaCuO_4 n'est pas un supraconducteur car il est antiferromagnétique ; le cristal contient des ions Cu^{2+} dont les électrons non appariés sont antiparallèles, cette interaction bloque les électrons sur le réseau et évite très efficacement à la fois la conductivité et la supraconductivité lorsque quelques ions A^{+2} introduit la supraconductivité apparaît.

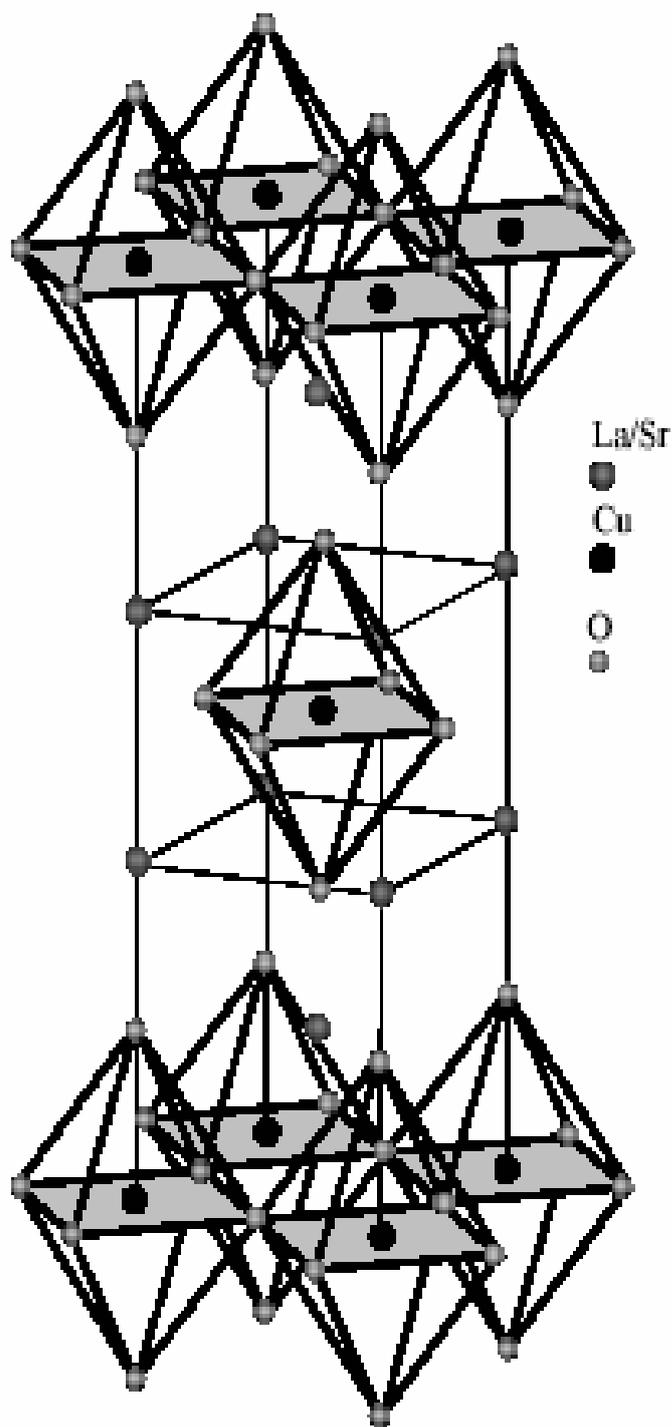


figure I.6 : structure de SrCuO

- **supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1.2.3) :**

C'est le premier supraconducteur à la température de l'azote liquide ($T_c > 77\text{K}$) il peut être vu comme une pérovskite déficitaire en oxygène. La structure cristallographique peut exister sous deux formes différentes, tétragonale ou orthorhombique. La première correspond à un matériau semi-conducteur, et la seconde à un matériau supraconducteur. Les caractéristiques principales de ce type de structure cristallographique sont :

- Les atomes de cuivre occupent deux positions différentes :
 - 1)- Cu(1) se situe entre deux plans BaO et sa coordinence vaut 2 dans la phase tétragonale et 4 dans la phase orthorhombique figure I.7 ; en effet, la différence lorsqu'on passe de la phase supraconducteur à la phase semi-conducteur tient à la disparition des atomes d'oxygène des chaînes CuO.
 - 2)- Cu(2) appartient aux plans CuO_2 et jouit de la coordinence cinq pyramidale à la base carrée de la structure pérovskite (figure I.7).

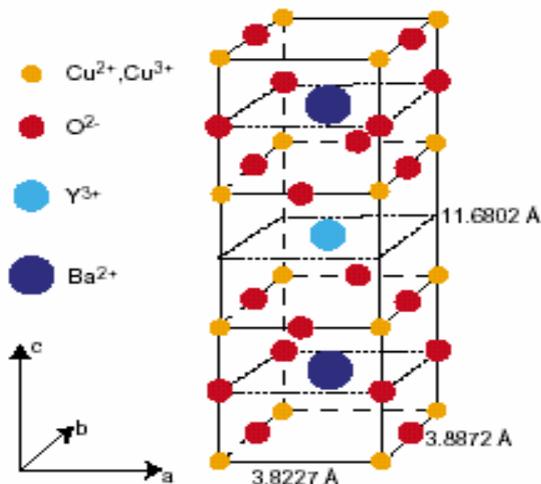


Figure I.7 : maille élémentaire d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ phase supraconductrice.

- On peut décrire la structure de YBCO comme la superposition des couches atomiques suivantes figure I.7 :
 - Plan contenant les chaînes CuO, entièrement dépeuplé d'oxygène dans la phase tétragonale.
 - Plan BaO.
 - Plan CuO_2 .
 - Couche d'atomes d'Yttrium, formant plan de symétrie de la maille.
 - Plan CuO_2 .

- Les réseaux Cu – O semblent être un caractère commun de tous les nouveaux supraconducteurs à haute température.
- Une telle structure lamellaire se traduit évidemment par une forte anisotropie des propriétés de ces matériaux voir tableau I.6, en particulier, par paramètres supraconducteurs (J_C , H_C , ...) dont la valeur dépend de l'orientation par rapport aux axes cristallins [1].

	YBa₂Cu₃O_{7-δ}
$\lambda_{ab}(A^\circ)$	1000-1400
$\lambda_c(A^\circ)$	5000-8000
$\zeta_{ab}(A^\circ)$	16-24
$\zeta_c(A^\circ)$	3-7

Tableau I.6 : les propriétés dans et hors du plan (ab) d'YBCO [7,8]

λ_{ab} λ_c ζ_{ab} ζ_c respectivement, le longueur de pénétration et longueur de cohérence dans les plans ab et c .

Les propriétés des cuprates dont fait partie YBCO sont très sensibles à leur contenu en oxygène. Lorsque la concentration de YBa₂Cu₃O₇ en oxygène est inférieur à environ 6.4 ($\delta=0.64$), il ne présente plus de supraconductivité quelque soit la température (figure I.8) [6].

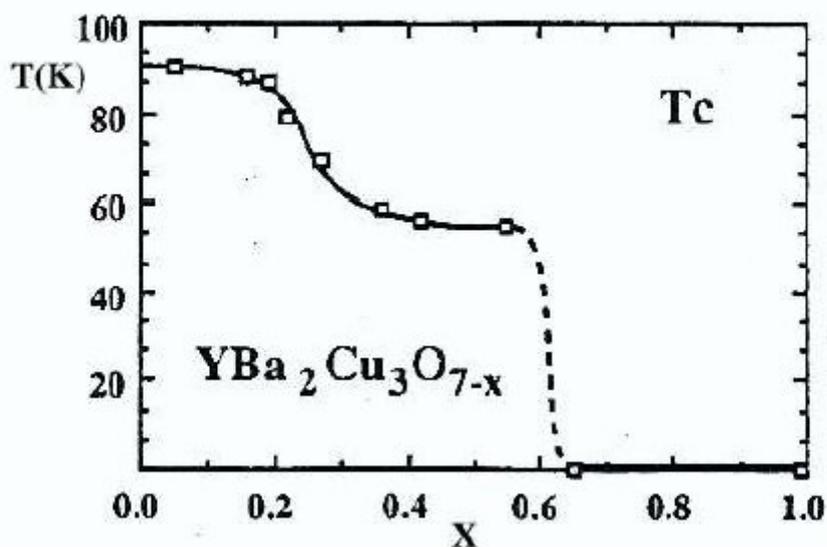


Figure I.8 : influence de la concentration d'oxygène sur T_C de YBCO.

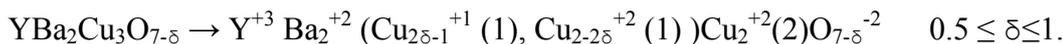
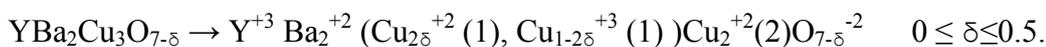
La présence d'oxygène modifie la structure cristalline de YBCO. Lorsque la concentration d'oxygène est de 6 ($\delta=1$), la structure cristalline de YBCO est tétragonale et les axes a et b sont égaux. Par contre, l'axe c est beaucoup plus grand. En augmentant la concentration graduellement la concentration d'oxygène, une différence de longueur apparaît entre les axes a et b est s'accroît. la structure cristalline se transforme progressivement en une phase orthorhombique [8].

La figure I.9 montre que les oxygènes supplémentaires dans la phase orthorhombique se fixent sur les chaînes de cuivre-oxygène (Cu-O) [6]. la phase tétragonale et la phase orthorhombique font partie de la phase 1-2-3 de YBCO (1-2-3 représente les concentrations respectives de Y, Ba et Cu).

La teneur en oxygène du composé qui détermine sa structure a-t-il été montré que la transformation tétragonale/orthorhombique a lieu lorsque $\delta \geq 0.5$ [1].

- $\delta \leq 0.5$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est un semi conducteur de structure tétragonale.
- Dans la région $0.5 \leq \delta \leq 1$ les atomes d'oxygène sont dopés principalement dans les sites de chaînes CuO, avec effet négligeable sur la concentration de dopant dans les plans CuO_2 .
- Autour $\delta=0.5$, le composé subit une transition structurelle devient orthorhombique. les trous commencent à être transféré aux plans CuO_2 qui détruisent l'ordre de l'antiferromagnétique et la supraconductivité paraît.

La distribution des atomes de cuivre selon leur état d'oxydation suivant les formules au dessous [9] :



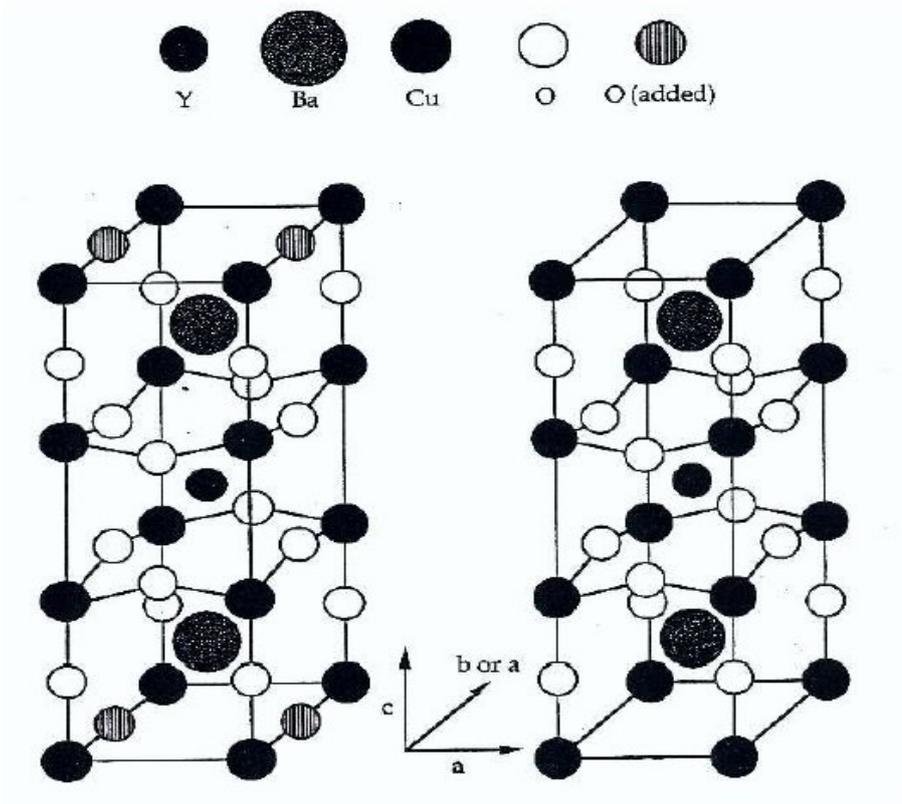


Figure I.9 : Phases orthorhombique supraconductrice (gauche) et tétragonale isolante (droite) de YBCO.

I.2.6 Autres familles des supraconducteurs :

Les supraconducteurs organiques :

Découverts à Orsay en 1981, ont maintenant accumulé une très grande littérature mais occupent toujours une place à part dans la compréhension générale de la supraconductivité à basse dimensionnement. Un problème tout juste abordé est de comprendre leurs liens éventuels avec les cuprates.

Les fermions lourds :

Type UPt₃, UBe₁₃ sont des archétypes de corrélations électroniques fortes : certains composés présentent deux transitions supraconductrices successives à très basse température, leur comportement extrême doit servir de test à de nombreuses idées théoriques (Grenoble).

Les fullerènes dopés :

De type K3C60 constituent à l'heure actuelle une classe très à part de matériaux, paradoxalement bien décrits par la théorie BCS. Contrairement aux cuprates, ils sont difficiles à synthétiser et surtout à manipuler en laboratoire.

Au cours de ce chapitre, nous avons défini la supraconductivité et son origine. Il est important de connaître les grandeurs et les propriétés caractérisant un supraconducteur qui en résultent pour pouvoir choisir les paramètres qui jouent un rôle important lors de la mise en œuvre des supraconducteurs.

Dans le prochain chapitre, nous définissons l'interface entre deux solides avec ses différents types. Nous avons dressé seulement la structure de ce dernier et nous l'avons positionné par rapport aux défauts dans la couche mince et à l'interface substrat/couche mince.

Dans un système hétérogène, lorsque l'on passe d'une phase à une autre adjacente, les propriétés physico-chimiques peuvent subir un changement marqué. La zone qui est le lieu de ce changement est appelée interface. Par conséquent, une analyse efficace et complète du système implique une prise en compte des propriétés de cette interface. Les atomes au voisinage de l'interface sont dans un environnement différent de celui du volume physique est tridimensionnelle. Elle est constituée seulement de quelques distances atomiques de l'ordre de dizaines d'angströms [10].

Les propriétés supraconductrices d'YBCO sont très sensibles aux contraintes mécaniques. Les contraintes causées par le désaccord des films solides conventionnels s'éliminent efficacement par l'intermédiaire de la formation des dislocations d'accommodations qui créent les champs de contraintes compensatrices ou par la formation des structures polydomaines.

Ces dislocations d'accommodations sont formées quand l'épaisseur du film atteint sa valeur critique [11,12]. Dans ces circonstances, l'épaisseur du film joue le rôle de paramètre macroscopique de la régulation de la distribution des contraintes dans les films solides. Ceci nous mène à penser que les propriétés supraconductrices d'YBCO en couche mince sont influencées par l'épaisseur du film. Ceci est confirmé, en particulier, par les données expérimentales [13].

Les supraconducteurs YBCO subissent une transformation tétragonale- orthorhombique à une température dans la gamme de 500-700C°, selon la pression partielle de l'oxygène.

Les films d'YBCO habituellement déposés dans leur état tétragonale orienté selon l'axe c perpendiculaire à l'interface film/substrat et en les refroidis vers la température ambiante qui exerce, régulièrement, un arrangement des polydomaines; ils étaient observés facilement par le microscope électronique de transmission TEM [14-15] dans quelques systèmes épitaxiaux. Cette structure polydomaine est un forme de relaxation c'est pareille au cas des films ferroélectrique.

II-1 Les surfaces :

La surface peut être définie d'un point de vue macroscopique, comme la région de l'espace où une propriété telle que la densité varie entre deux valeurs limites ou d'un point de vue atomistique, les atomes de surface ont un nombre de voisins inférieur à celui des atomes de volume.

Les types de surface de contact entre phase sont classés en deux catégories principales :

- a) **surfaces externes** : sont les interfaces entre une phase condensée (solide ou liquide) et une phase vapeur (ou vide). Elles sont aussi dites surfaces libres.
- b) **surfaces internes** : qui peuvent comprendre soit une interface entre monocristaux de la même phase ou de phases différentes, appelée joints de cristaux ou joints de grains, soit une interface entre phases condensées de structures et composition différentes.

II-1.1 Approche cristallographique (Modèle TLK) :

Nous nous bornerons aux surfaces des solides cristallisés. Trois types de surfaces peuvent être distinguées suivant l'orientation des plans de la surface:

- ◆ La surface singulière de bas indices de Miller exemple : (100), (110) et (111) pour les structures cubiques.
- ◆ Les surfaces vicinales qui présentent une faible désorientation par rapport aux précédentes (rotation autour d'un axe situé dans le plan de la surface).
- ◆ Les surfaces quelconques dont l'entourage de chaque atome est perturbé sur une épaisseur de plusieurs rayons atomiques, la rugosité est forte et aucune description atomique simple n'est possible.

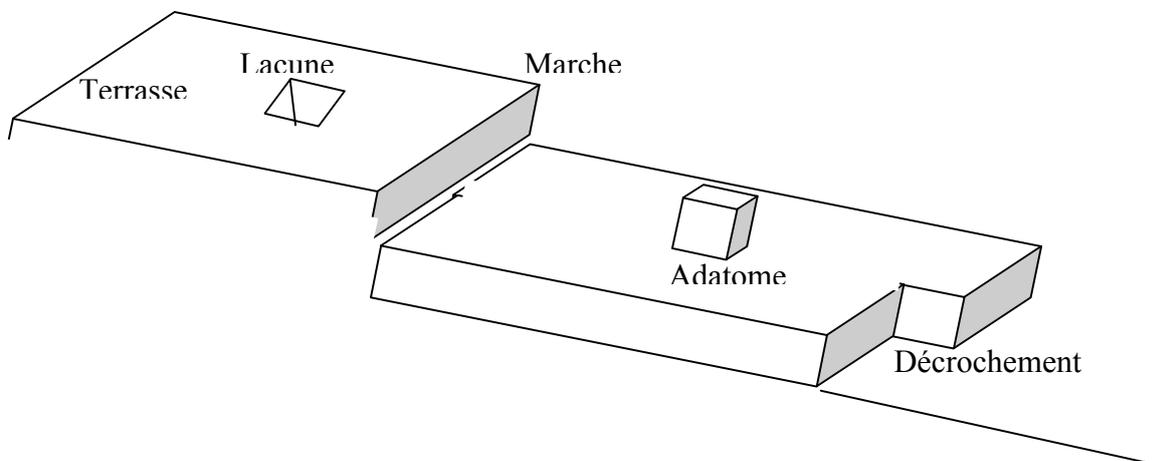


Figure II.1 : Défauts sur les surfaces.

Le modèle TLK (Terrace, Ledge, Kinks) figure III-9 permet de décrire :

- ◆ Les surfaces singulières ou les terrasses.
- ◆ Les surfaces vicinales coupées de marches rectilignes ou gradins (Ledges ou steps) ou zigzags avec de décrochement ou crans (Kinks).
- ◆ Les marches et les décrochements sont des défauts géométriquement nécessaires. Il existe en outre des marches et décrochement aléatoires qui résultent de l'émergence de dislocation vis et du microlite dû à la préparation de la surface et sont le lieu privilégié de création et annihilation de défauts ponctuels et de fixation d'absorbats.

II.1.2 Structure des surfaces d'oxydes :

Les oxydes isolants comme les substrats utilisés dans le domaine d'élaboration des couches minces en YBCO, sont constitués d'au moins deux types d'ions portant des charges de signe opposé. Par suite, selon l'orientation de la surface et la coupe du cristal qui a été réalisée, les premiers plans peuvent présenter l'une des trois caractéristiques électrostatiques [16].

II- 1.3 Terminaisons des surfaces d'oxydes :

La complexité des structures d'oxydes soulève une difficulté particulière en surface, car pour une orientation fixée, le motif peut généralement se terminer de plusieurs façons:

a) Surface de la structure de type NaCl :

- Les atomes de la surface (100) ont une coordinence égale à cinq, au lieu de six en volume. C'est une surface de type 1, non chargée et non polaire type 2, contenant autant d'anions que de cations donc les distorsions structurales sont faibles
- Les faces (110) et (111) ont une plus haute énergie et donc une moins grande stabilité. La facette (111) est une surface polaire de type 3, terminée soit par un plan d'anions soit par un plan de cations ; on suppose qu'elle peut être stabilisée par la présence d'impuretés, ou lorsque l'oxyde est déposé en couche mince sur un substrat.

b) Surfaces de la structure pérovskite ABO_3 :

- La face (100) de la pérovskite est la plus stable, il existe deux terminaisons inéquivalentes, l'une de stoechiométrie AO, et l'autre BO_2 par exemple SrO et TiO_2 pour le composé $SrTiO_3$. Les cations de métaux de transition B ont une coordinence égale à cinq, au lieu de six en volume, tandis que les cations A ont huit oxygènes premiers voisins au lieu de douze en volume.

- La face (111) de SrTiO₃ est une surface polaire de type 3 avec des alternances SrO₃ /Ti
- Les surfaces (110) de SrTiO₃ sont polaires et se composent des couches atomiques chargées positivement et négativement répétées périodiquement. Les couches négativement chargées contiennent seulement des oxygènes tandis que les couches positivement chargées contiennent les atomes de l'oxygène, de titane et de strontium.

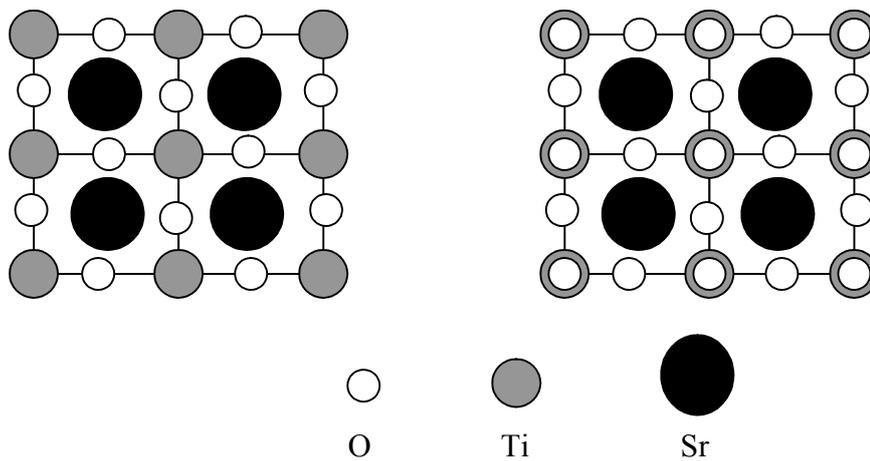


Figure II.2 : Deux terminaisons différentes de la surface (100) du SrTiO₃.

II-2 Interface :

L'interface est la frontière physique entre deux phases condensées, ex : solide/solide, solide/liquide, liquide/liquide,...

II-2 Interface solide-solide :

Lorsqu'on considère les différentes interfaces solide-solide possibles homophase ou hétérophase qui peuvent former dans les métaux par la combinaison des alliages ordonnés et désordonnés le long de plans d'indice bas, nous constatons qu'une liste très longue se résulte. A c'est pour cette raison que nous ne pourrions jamais comprendre et mesurer l'énorme variété d'interfaces possibles. Heureusement, toutes ces différentes interfaces cherchent à réduire au minimum leur énergie libre inter faciale, et ceci est habituellement accompli par le maximisant de l'assortiment atomique (réduisant au minimum le nombre des liaisons coupées) à l'interface ainsi, il y a une tendance forte pour aligner les plan et les directions avec les densités atomiques les plus élevée à travers les interfaces solide - solide dans les alliages et entre différents matériaux [17].

La compréhension des phénomènes physiques ou métallurgiques aux interfaces passe en principe par une connaissance aussi détaillée que possible de leur structure. A l'heure actuelle cette connaissance reste fort incomplète à cause de technique expérimentale d'une part et d'autre part en raison de la complexité des calculs qu'il faudrait mettre en œuvre [18].

On distingue deux types de l'interface solide-solide :

III -2.1 l'interface homophase :

Se présente pour une différence d'orientation ou de translation entre deux cristaux de même phase. Comme exemple on cite les joints de grains, les joints de macles, les parois entre domaines ordonnés ,.....

Un joint de grain est l'interface d'accolement entre deux cristaux de même structure et d'orientation différente définie par les contraintes à grande distance assurent la continuité entre les deux cristaux libres.

Du point de vue approche structurale un joint de grain est, géométriquement, défini par 5 paramètres [19] :

- ◆ Trois paramètres définissent la désorientation relative de deux cristaux. Ce sont les trois angles d'Euler qui permettent d'amener en coïncidence les deux trièdres formés dans les deux cristaux par trois directions cristallographiques identiques.
- ◆ Les deux autres paramètres définissent l'orientation du plan du joint par rapport à l'un de trièdre.

Pour une description de la structure atomique, outre ces cinq paramètres macroscopiques, quatre paramètres microscopiques supplémentaires sont requis pour qualifier, en direction et en intensité, la translation d'un réseau par rapport à l'autre ainsi que la position de plan du joint qui assure la meilleure compatibilité locale.

Une autre description, consiste à qualifier le plan du joint dans chaque grain : (h_1, k_1, l_1) , (h_2, k_2, l_2) et l'angle de rotation (autour de la normale à ce plan, soit 5 paramètres macroscopiques (figure II-3). Cette description est très commode, car elle met directement en évidence le caractère symétrique ou asymétrique du joint.

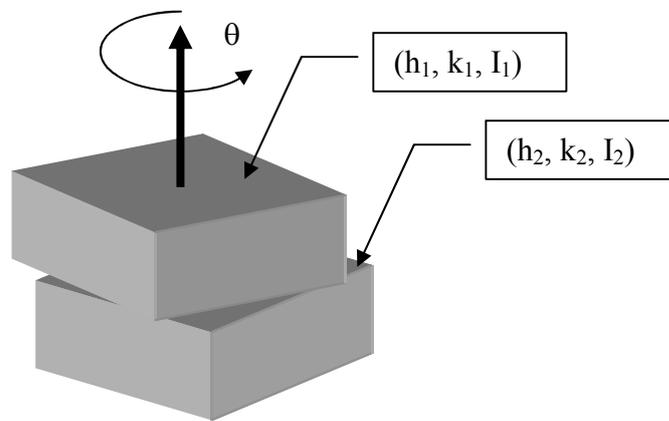


Figure II.3 : Création d'un joint de grain par désorientation de deux grains autour d'un axe.

On distingue les différents types de joint de grains suivants :

- a) Joints de faible désorientation :** lorsque la désorientation entre les deux réseaux est faible, disons moins de 10 ou 15 degrés, un modèle de dislocation e conçoit aisément de forme :
- **Joint de flexion symétrique (tilt boundary) :** Lorsque le plan de joint contient l'axe de rotation et un plan de symétrie pour les deux cristaux. C'est un joint de flexion symétrique dont la construction est illustrée sur la figure II-4.

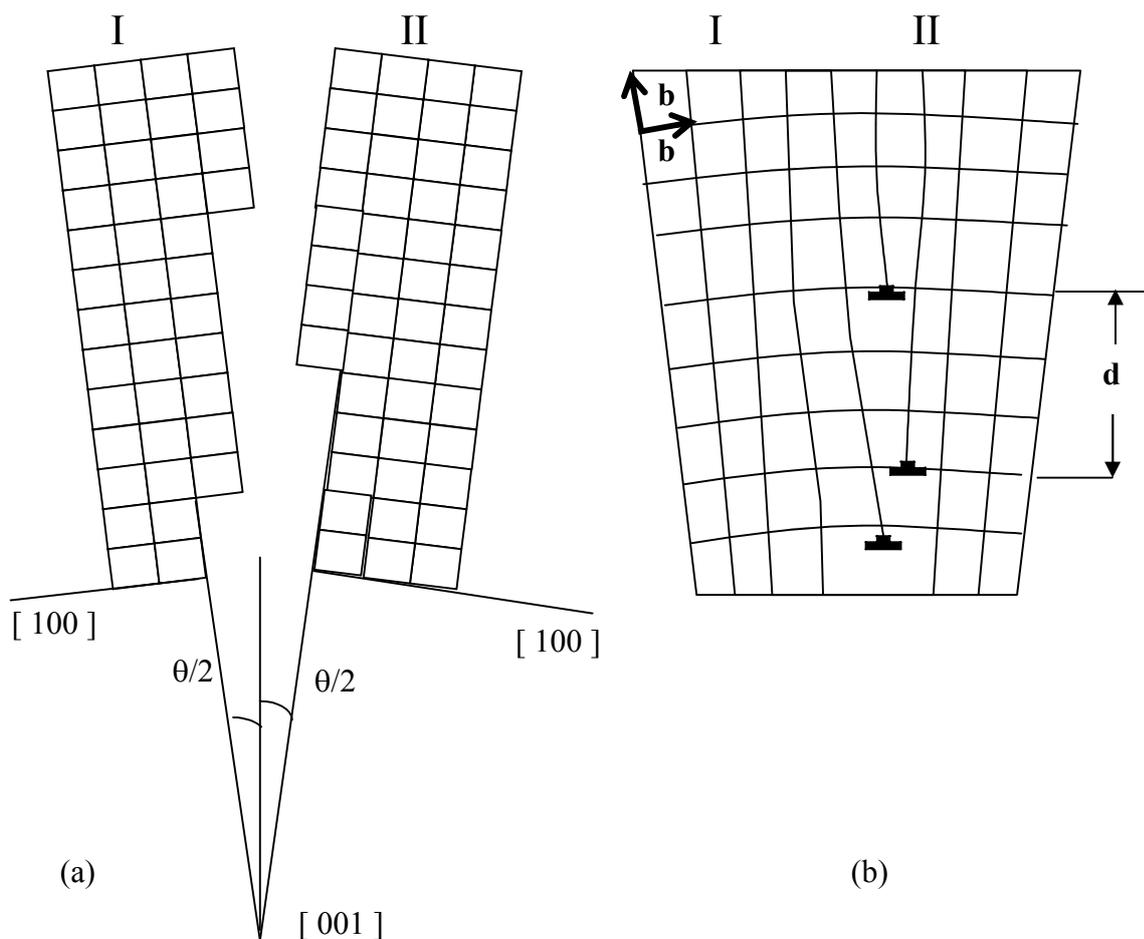


Figure II.4: joint de flexion symétrique.

La discordance entre les positions des atomes (situés aux nœuds dans deux réseaux) est accommodée dans le plan du joint par déformation élastiques sont les dislocations coins.

- **Joint de flexion asymétrique :**

Le joint contient l'axe de la rotation, mais le plan du joint fait un angle (avec la position du plan de joint symétrique). L'angle de désorientation est toujours supposé faible, le joint de flexion asymétrique sera décrit par deux familles de dislocation parallèles.

- **Le joint de torsion (twist boundary) :**

Dans ce cas, l'axe de rotation, au lieu d'être dans le plan du joint (flexion), se trouve perpendiculaire à ce plan. Il faut alors introduire des dislocations vis dans le plan du joint. Il peut être décrit par un réseau carré de dislocation vis.

Joint de forte désorientation (high angle boundries) :

Si la désorientation est importante, alors seuls restent à l'interface les atomes dont la position est commune aux réseaux des deux cristaux . Pour une bonne description, on considère les réseaux suivants :

- Réseau de coïncidence CSL (coïncidence site lattice) : prenons deux réseaux cristallins identiques et superposons-les de manière qu'ils s'interpénètrent complètement par un site choisi 0. Traçons une droite quelconque et autour de cet axe faisons tourner un des réseaux par rapport à l'autre (figure II-4). On observe que parfois des sites des deux réseaux se confondent (sans compter le site 0). Les sites communs aux deux réseaux forment un sur-réseau appelé le réseau de coïncidence CSL A priori, la densité de ce réseau sera élevée pour des axes simples et certaines

désorientations dites de coïncidences. On appelle indice de coïncidence noté Σ le rapport du volume des mailles du réseau de coïncidence et du réseau de base. Exemple Σ 5 pour une rotation voisine 37° , avec deux réseaux carrés (figure II-5).

- Le réseau DSC (Displacement Shift Complete) :
C'est un sur-réseau qui contient tous les sites des deux réseaux et tout vecteur joignant un site d'un réseau à un site de l'autre (en relation de coïncidence avec le premier) est aussi un vecteur du DSC. Les écarts aux désorientations singulières peuvent donc être interprétés en termes de dislocations dites secondaires du réseau DSC.

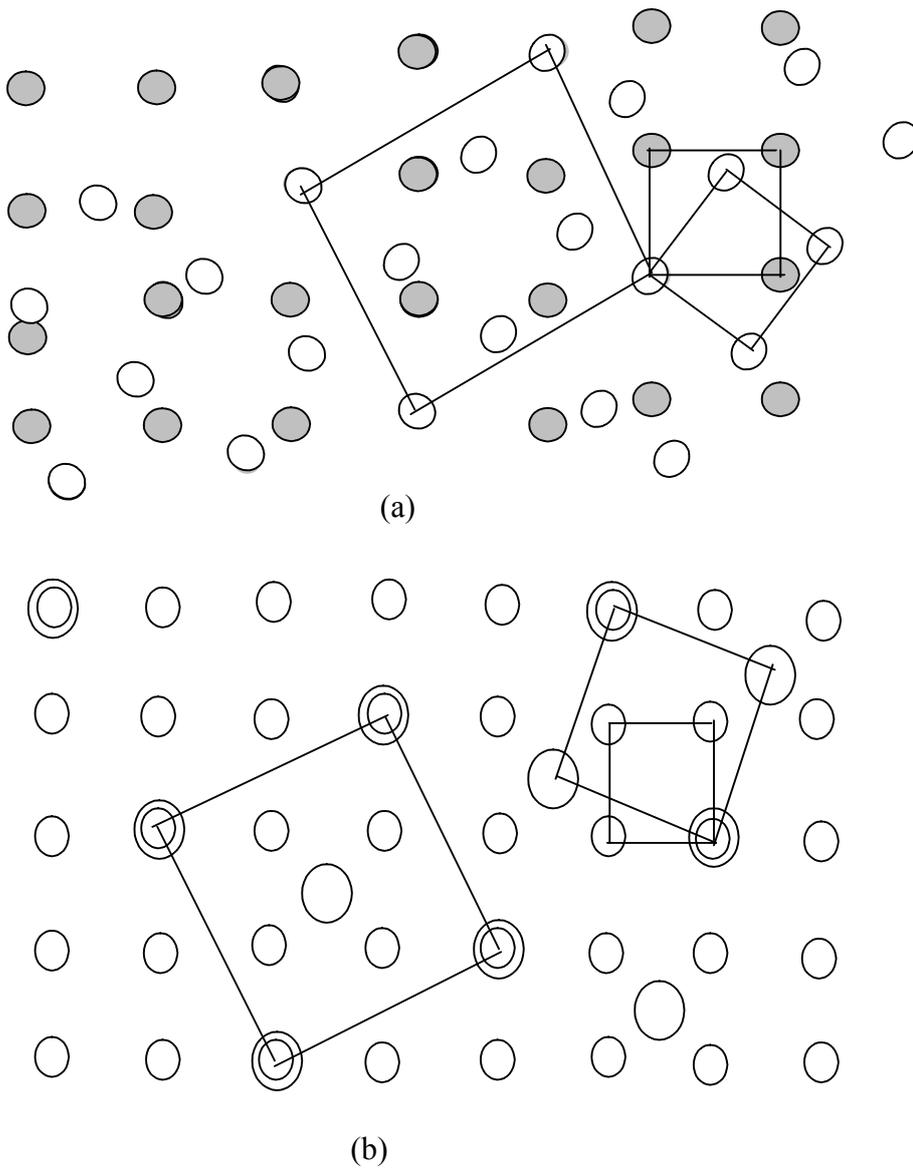


Figure II.5: Réseau de coïncidence $\Sigma 5$ formé par interpénétration de (a) de même réseau carrés, (b) de différent réseau. Mailles élémentaire désorientées (petits carrés) et maille du réseau de coïncidence (grand carré).

III -2.2Interface hétérophase :

C'est l'interface qui sépare deux cristaux différents en phases et en réseau, ou seulement en phase (même réseau).

II.2.2.1. Aspect géométrique :

Géométriquement, on peut décrire une interface hétérophase par les mêmes termes comme une interface homophase (réseaux CSL, DSC, ...)[20].

Préalablement, nous considérons que l'état de cohérence est réalisé dans un film si son réseau cristallin est tendu uniformément en raison de l'assortiment atomique cohérent et idéal avec le réseau cristallin du substrat. On distingue trois classes de ce type d'interface ; basée sur le degré d'accordement atomique ou la cohérence à l'interface [21].

Cohérence parfaite : où il y a une continuité complète des plans atomiques et des lignes, c'est à dire les sites de deux réseaux cristallins coïncidents sur toute la surface d'accolement. figure II-6-a.

Semi cohérence : où la perte de cohérence se produit soit par germination de dislocation à l'interface soit par mouvement de dislocations à partir ou vers l'interface. Cette situation se rencontre dans les couches épitaxiales et dans certains cas assez particuliers de joints de grains. Figure II-6-b.

Incohérence : où les points communs aux deux réseaux sur la surface d'accolement soient rares, c'est le cas de la plupart des joints de grains. Figure II-6-c

Il n'existe aucune limite bien définie entre interface semicohérente et les structures d'interfaces incohérentes. Cependant, une structure incohérente peut être décrite par la délocalisation des noyaux des dislocations de désaccord [22,23]

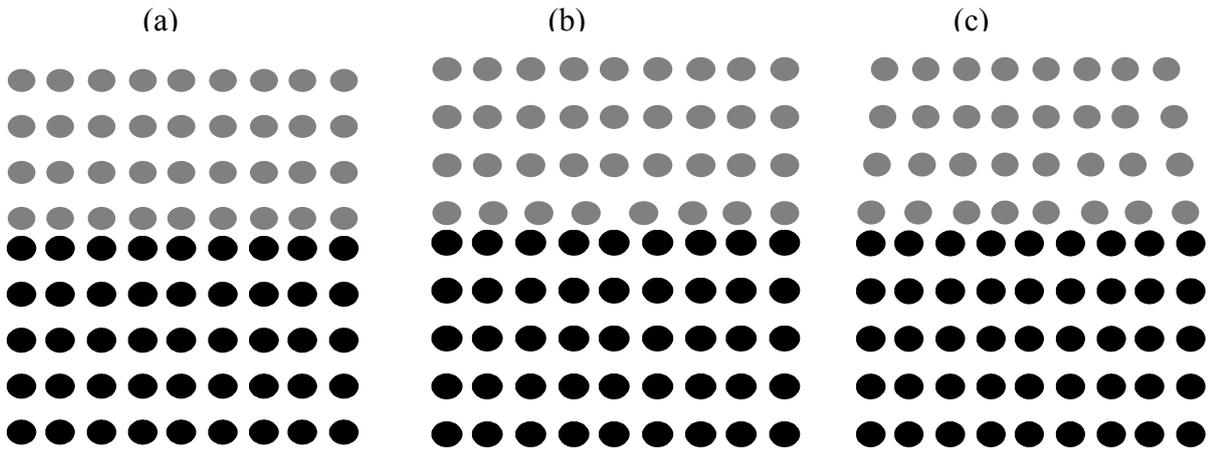


Figure II.6 : dessins schématisés la structure d'interface : (a) cohérente, (b) semi cohérente, et (c) incohérente.

II.2.2.2. Relation d'orientation :

Les relations d'orientation cristallographique décrivent l'orientation d'un matériau par rapport à l'autre matériau. Une interface hétérophase peut être décrite par cinq degrés de liberté microscopiques et cinq paramètres macroscopiques [20].

Les degrés de liberté macroscopiques, le vecteur normal \vec{N} et \vec{M} des deux surfaces cristal et l'angle θ de rotation du cristal 1 autour de \vec{N} par rapport au cristal 2.

\vec{N} et \vec{M} sont les vecteurs d'unité 5 degrés de liberté sont consommés avec cette description :

Deux angles d'Euler pour chaque vecteur dans les coordonnées sphériques plus l'angle θ de rotation.

Les degrés de liberté microscopiques sont indiqués par le vecteur de translation à trois dimensions de deux demi-cristaux $\vec{T} = (t_x, t_y, t_z)$ et un paramètre pour chaque cristal déterminant la couche de terminaison du cristal (au cas où la base se composerait de > 2 atomes).

Par conséquent le nombre minimum de variables géométriques est 10 pour une description complète d'une interface hétérophase. Puisque les métaux purs ont seulement un atome dans sa base en cristal, le nombre de degrés de liberté désirés est réduit à 9.

On exprime commodément les relations d'orientation entre les deux réseaux en indiquant les indices de Miller d'un plan (hkl) et $(h'k'l')$ et d'une direction parallèle $\langle uvw \rangle$ et $\langle u'v'w' \rangle$ dans les deux réseaux.

$$[uvw] \parallel (hkl) \parallel [u'v'w'] \parallel (h'k'l') \quad [20]$$

II.2.2.3. Relations d'épitaxies :

Les relations d'épitaxie caractérisent l'interface entre les deux phases. Le schéma II.7 montre les relations épitaxiales typiques entre le HTSC et les substrats cubiques. L'axe c de film épitaxial sera perpendiculaire au plan (100) de substrat. Les courants supraconducteurs isotopiques entreront dans le plan (001) de film déposé.

Sur les plans (110) des substrats cubiques l'axe c de film épitaxial sera dans le plan d'interface. La grande anisotropie sera estimée pour l'écoulement du courant dans le plan (110) du film épitaxial [12].

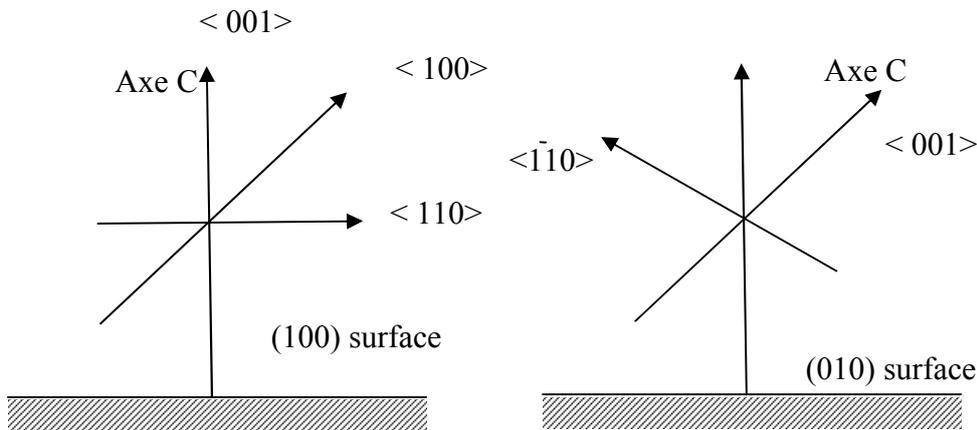


Figure II.7 : relation d'épitaxie entre les substrats cubiques et les films HTc.

II.2.2.4. Le désaccord de réseau :

Le taux de désaccord f (misfit) entre deux réseaux est défini par la relation :

$$f = \frac{d_1 - d_2}{d_2} \quad (\text{II.1}) [19]$$

Où d_1 et d_2 désignent les distances interplans des réseaux en coïncidence à l'interface.

À part le désaccord de réseau, la différence dans les coefficients de dilatation thermique peut également affecter un désaccord pendant le processus de croissance à températures élevées. Dans ce cas-ci, les paramètres de réseau peuvent simplement être remplacés par les coefficients correspondants de dilatation thermique dans l'équation (II.1).

II.2.2.5. L'état de cohérence de l'interface film/ substrat :

Si la croissance épitaxiale d'une couche sur un substrat est parfaite (aucun défaut dans la structure des deux matériaux), l'interface est cohérente.

Le raccordement des mailles, lorsqu'il n'est pas nul à l'interface, entraîne l'existence d'une déformation de la maille cristalline. Cette déformation correspond à :

- une compression (déformation négative) si le paramètre de maille de la couche déposée est supérieure à celui du substrat,
- une tension (déformation positive) si le paramètre de maille de la couche déposée est inférieure à celui du substrat.

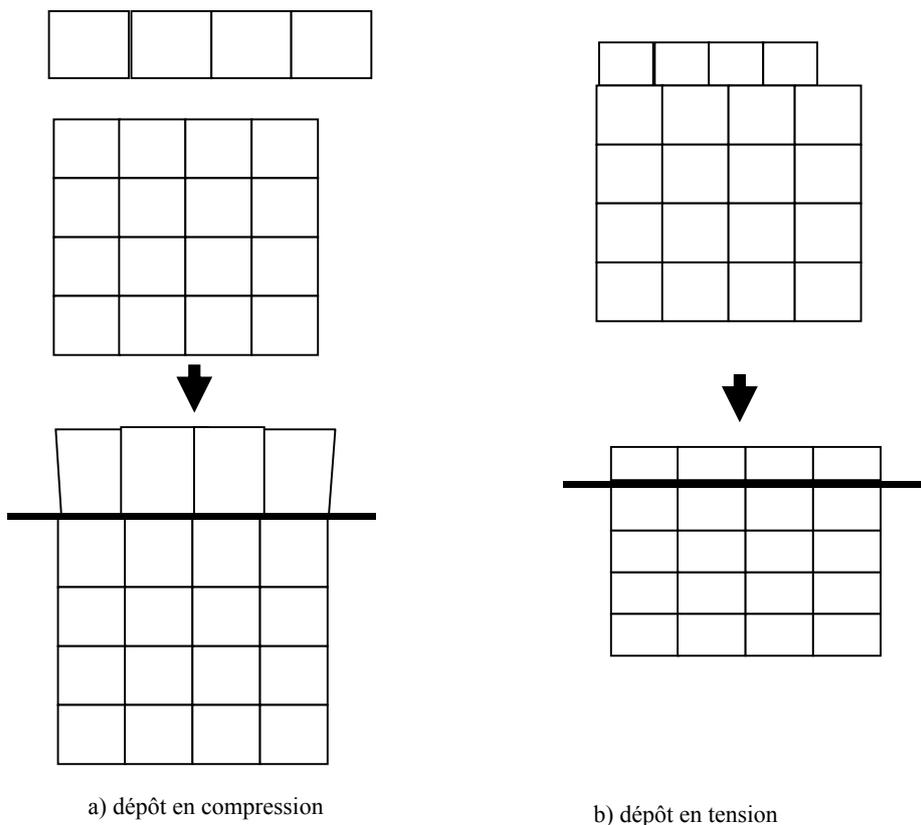


Figure II.8 : déformation de la maille cristallin (a) dépôt en compression, (b) dépôt en tension.

II.2.2.6. Mode de relaxation :

Si le désaccord des paramètres n'est pas trop élevé, la cohérence le long de l'interface peut être maintenue au prix d'une distorsion élastique de l'un ou l'autre des réseaux. L'énergie interfaciale est la somme d'un terme chimique – qui se calcule en première approximation dans un modèle de premier voisin et d'un terme élastique. Si celui ci devient trop fort, l'énergie peut être réduite par un relâchement des distorsions du réseau par les modes suivants :

1. Le mode de relaxation de contraintes le mieux connu pour les couches épitaxiées est la relaxation plastique caractérisée par la formation de dislocations à l'interface, dites dislocations d'accommodation ou de désaccord : l'interface est semi cohérente figure II-9
La minimisation de l'énergie interfaciale peut même modifier la structure cristallographique (les paramètres de réseau) de la couche déposée.

Lorsque l'épaisseur de la couche déposée est de l'ordre de quelques monocouches, l'énergie élastique accumulée est inférieure à l'énergie qu'il faut fournir pour créer des dislocations. Le système n'a alors aucun intérêt à former des dislocations coûteuses en énergie. Cependant lorsque la couche déposée atteint une épaisseur critique, la formation des dislocations devient énergiquement favorable. Cette épaisseur critique a été déterminée expérimentalement en fonction du désaccord des paramètres de mailles différents.

La distance entre deux dislocations de désaccord est inversement proportionnelle à le désaccord de réseau des deux matériaux. Par exemple, pour un désaccord de $m=4\%$ une dislocation de désaccord apparaît chaque 25 plans de réseau[20].

2. relaxation par la formation des structures polydomaine se composant d'un mélange uniforme des domaines.
3. Un autre mode de relaxation, lié à la formation d'une morphologie tridimensionnelle ou rugueuse. Lorsque des îlots se forment sur la surface la répartition des contraintes n'est plus uniforme. En effet les côtés de ces îlots constituent une surface libre qui peut permettre aux mailles cristallines de se déformer (figure II.10). Ainsi une croissance sous forme d'îlots cohérents (croissance de type Stranski Krastanov) peut permettre de relaxer partiellement les contraintes élastiques. Cette croissance de type Stranski-Krastanov induite par la contrainte peut se produire avant la formation de dislocations et constitue alors une alternative à la relaxation plastique.

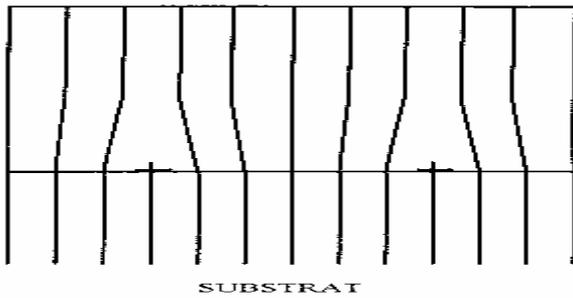


Figure II.9 : *relaxation par dislocations*

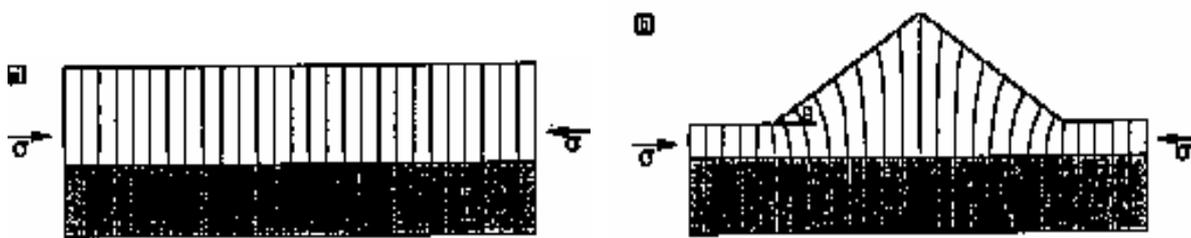


Figure II.10 : Relaxation dans les îlots : a) couche contrainte biaxiale, b) Le paramètre de maille peut se relaxer partiellement sur les surfaces libres constituant les flancs des îlots.

A. Relaxation par la formation des dislocations :

Les propriétés supraconductrices d'YBCO sont très sensibles aux contraintes mécaniques. Les contraintes causées par le désaccord des films solides conventionnels s'éliminent efficacement par l'intermédiaire de la formation des dislocations d'accommodations qui créent les champs de contraintes compensatrices. Ces dislocations d'accommodations sont formées quand l'épaisseur du film atteint sa valeur critique [20,25]. Dans ces circonstances, l'épaisseur du film joue le rôle de paramètre macroscopique de la régulation de la distribution des contraintes dans les films solides. Ceci nous mène à penser que les propriétés supraconductrices d'YBCO en couche mince sont influencées par l'épaisseur du film. Ceci est confirmé, en particulier, par les données expérimentales [26] indiquant que la structure cristalline et les propriétés des films d'YBCO sur les substrats cubiques sont fortement sensibles à l'épaisseur du film.

Ainsi, la spectroscopie de Raman des films de YBCO avec différentes épaisseurs (10, 20, 30, 50, 100 et 200 mailles élémentaires) démontre, avec évidence, la croissance d'une fraction de volume des phases cristallines déficientes en oxygène en films avec la décroissance de l'épaisseur h du film [26]. Ces données montrent une forte dépendance des paramètres du réseau du cristal avec l'épaisseur h du film.

Cette dépendance se corrèle directement avec la température critique de YBCO avec h . Plus exactement, une brusque diminution de la température critique T_C a été expérimentalement détectée à $h \leq 70$ maille élémentaire ; il a été attribué à la transformation structurale de la phase d'orthorhombique I (caractérisée par $T_C \approx 90$ K) à la phase orthorhombique II (caractérisée par $T_C \approx 60$ K) avec décroissance de l'épaisseur h du film [26].

Zhang et autres [26] ont proposé que la formation des phases déficientes en oxygène dans les films YBCO est provoquée par la production des contraintes de désaccord à l'interface de film/substrat due au désaccord entre les paramètres du réseau du film et du substrat. De cette manière, puisque le paramètre de réseau de différent substrat est considérablement plus petit ou plus grand que celui de la phase d'orthorhombique I ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $a=3.828\text{Å}$, $b=3.888\text{Å}$ et $c=11.65\text{Å}$ [18,19]), les contraintes de compression ou de tension de désaccord se produisent dans les films de phase d'orthorhombique I. Leur relaxation peut être réalisée efficacement par l'intermédiaire de la formation de phase d'orthorhombique II ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ $a=3.843\text{Å}$, $b=3.879\text{Å}$ et $c=11.70\text{Å}$ [26,27]) ou la phase tétragonale ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ $a=b=3.858\text{Å}$ et $c=11.839\text{Å}$ [13,28]) ayant des paramètres de réseau plus petits par rapport à la phase orthorhombique I.

Cependant, cette explication qualitative n'explique pas l'observation expérimentale de la dépendance des caractéristiques structurales et les propriétés supraconductrices du film d'YBCO avec l'épaisseur du film h . Le but principal de ce chapitre est de suggérer un modèle théorique décrivant quantitativement les structures et le comportement des films de cuprate à haute température critique selon l'épaisseur du film, en insistant particulièrement sur le cas exemplaire des films YBCO déposés sur les substrats MgO , LaAlO_3 et SrTiO_3 .

Dans le suivant, théoriquement nous examinons, en détail, les conditions dans lesquelles la formation des dislocations de désaccord sont énergétiquement favorables en phase tétragonale, orthorhombique I ou orthorhombique II des films de YBCO déposés sur le substrat MgO , LaAlO_3 et SrTiO_3 .

➤ **interface cohérente :**

La cohérence le long de l'interface peut être maintenue au prix d'une distorsion élastique de l'un ou l'autre des réseaux. C'est à dire aucune déformation plastique ne se produise pendant la relaxation des contraintes de désaccord dans le film.

Considérons un modèle de système hétéroépitaxial se composant d'un substrat monocristallin semi-infini et un film mince monocristallin avec l'épaisseur h . Le film et le substrat sont supposés être des solides isotropes ayant la même valeur du module de cisaillement G et la

même valeur du coefficient *de* Poisson. Les vrais supraconducteurs à haute température critique sont anisotropes.

Cependant, les effets de l'anisotropie, généralement n'affectent pas fortement les paramètres (par exemple, l'épaisseur critique h_c pour la génération des dislocations d'accommodation), alors que leur considération a besoin des analyses mathématiques très lourdes [26].

Choisissons un système cartésien (x', y', z') ayant l'origine localisée à un point arbitraire sur la surface libre du film. L'axe x' est la normale à la surface libre et orienté selon l'axe c du film de YBCO vers l'interface film/substrat (figure II.11).

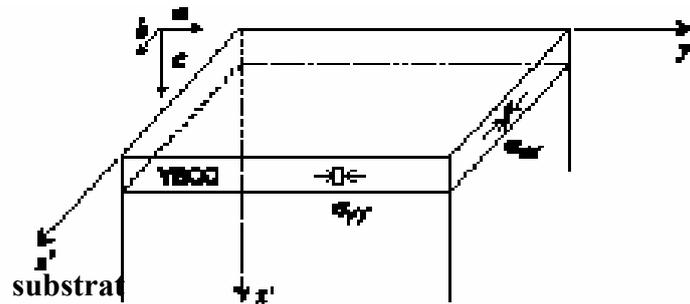


Figure II.11 : l'état cohérent des contraintes entre le film d'YBCO et le substrat.

L'interface film/substrat est caractérisée par les paramètres de désaccord suivants:

$$f_a = \frac{a_f - a_s}{a_f}, \quad f_b = \frac{b_f - b_s}{b_f} \quad (\text{II.2}) [29]$$

Où a_f et b_f sont les paramètres du réseau du film YBCO et a_s , b_s ceux du substrat.

Dans le système cartésien (x', y', z') (figure II.11), le tenseur des déformations élastiques dans le cadre de la théorie d'élasticité linéaire [29], a les composants différents de zéro suivant:

$$\varepsilon_{x'x'} = \frac{\nu}{1-\nu}(f_a + f_b), \quad \varepsilon_{y'y'} = -f_a, \quad \varepsilon_{z'z'} = -f_b \quad (\text{II.3}) [29]$$

Tous les composants non-diagonaux du tenseur de contraintes sont égaux à 0.

Dans la situation de l'étude, le tenseur des contraintes de désaccord a seulement deux composants différents de zéro :

$$\delta_{y'y'} = -\frac{2G}{1-\nu}(f_a + \nu f_b), \quad \delta_{z'z'} = -\frac{2G}{1-\nu}(f_b + \nu f_a) \quad (\text{II.4}) [29]$$

À partir de (II.3) –(II.4) nous trouvons la densité d'énergie par unité de volume de contrainte de désaccord d'un film tendu cohérent, comme suit:

$$w^f = \frac{1}{2}(\sigma_{y''y''}\varepsilon_{y''y''} + \delta_{z'z'}\varepsilon_{z'z'}) = \frac{G}{1-\nu}(f_a^2 + f_b^2 + 2\nu f_a f_b) \quad (\text{II.5}) [29]$$

Le modèle ci-dessus, montrant l'état de cohérence de la croissance du film YBCO avec des grandes valeurs de désaccord du paramètre f (2-3%), est valide seulement dans le cas de la petite épaisseur du film ($h < h_c$) de l'ordre de quelques distances interatomiques. Pour $h \geq h_c$ on rencontre un état semicohérent, où les dislocations de désaccord sont formées à la frontière de l'interface film/substrat. Ces dislocations induisent les champs de contraintes de compensation, en partie, en conséquence les contraintes de désaccord affectent fortement les contraintes et le contenu de la phase croissante des films de YBCO. Théoriquement, nous examinerons, en détail, l'état semi cohérent dans la prochaine section.

Interface YBCO/substrat :

Pour calculer la densité d'énergie w_f pour les trois phases des films de YBCO déposés sur les substrats MgO, LaAlO₃ et SrTiO₃, les valeurs de désaccord f_a et f_b correspondantes sont données par le tableau suivant :

Substrat	Paramètre a (Å)	Tétragonale		Orthorhombique I		Orthorhombique II	
		f_a	f_b	f_a	f_b	f_a	f_b
MgO	4.203	-0.08942	-0.08942	-0.09762	-0.08101	-0.09367	-0.08352
SrTiO ₃	3.905	-0.01218	-0.01219	-0.02011	-0.00437	-0.01613	-0.00671
LaAlO ₃	3.831	0.00312	0.01238	-0.0008	0.01466	0.00312	0.01237

Lorsque le module G de rigidité et le coefficient de Poisson ν étant supposé identique pour toutes les phases l'étude, pour $\nu = 0,3$, nous trouvons les valeurs estimées des densités d'énergie élastique qui sont données par la formule (II.5):

phase	tétragonale	Orthorhombique I	orthorhombique II
l'énergie w_f	0.02970223	0.029889556	0.029209658
	0.00055125	0.000680714	0.00052870
	0.0002658	0.000298072	0.000265797

Ainsi les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs des densités d'énergie W des contraintes de désaccord caractérisant les phases tétragonales et orthorhombiques, sont plus proches; les différences entre ces valeurs n'excèdent pas 3%.

- La croissance du film est assurée pour une valeur minimale de l'énergie élastique. Nous avons constaté que la phase tétragonale, énergiquement, est le plus favorable. Par conséquent, on s'attend à ce que la phase tétragonale soit formée à l'étape initiale de la croissance du film.

Le modèle ci-dessus, montrant l'état de cohérence de la croissance du film YBCO avec des grandes valeurs de désaccord du paramètre f (2-3%), est valide seulement dans le cas de la petite épaisseur du film ($h < h_c$) de l'ordre de quelques distances interatomiques. Pour $h \geq h_c$ on rencontre un état semicohérent, où les dislocations de désaccord sont formées à la frontière de l'interface film/substrat. Ces dislocations induisent les champs de contraintes de compensation, en partie, en conséquence les contraintes de désaccord affectent fortement les contraintes et le contenu de la phase croissante des films de YBCO. Théoriquement, nous examinerons, en détail, l'état semi cohérent dans la prochaine section.

➤ **Interface semi cohérente :**

L'état semi cohérent des films tendus de YBCO est caractérisé par la superposition des champs de contraintes induits par les joints d'interphase (film/substrat) et des dislocations de désaccord [13,28]. Les champs de contraintes induits par les dislocations dépendent fortement du type de dislocation de désaccord et leur distribution le long du joint d'interphase.

Le type et la distribution sont causés par la cristallographie du système d'interface film/substrat et les mécanismes de génération pour les dislocations de désaccord. Dans notre modèle, on considère les bords des dislocations qui forment un réseau régulier orthogonal au joint de

YBCO/substrat et sont caractérisés par les vecteurs de Burgers des types a [110]. Dans ces circonstances, les axes du réseau de la dislocation de désaccord sont tournés à 45° par rapport aux axes y' et z' figure II.12 (exactement dans le cas des phases tétragonale, orthorhombique I et orthorhombique II). Les lignes et les vecteurs de Burgers des dislocations de désaccord sont dirigés selon les axes y et z .

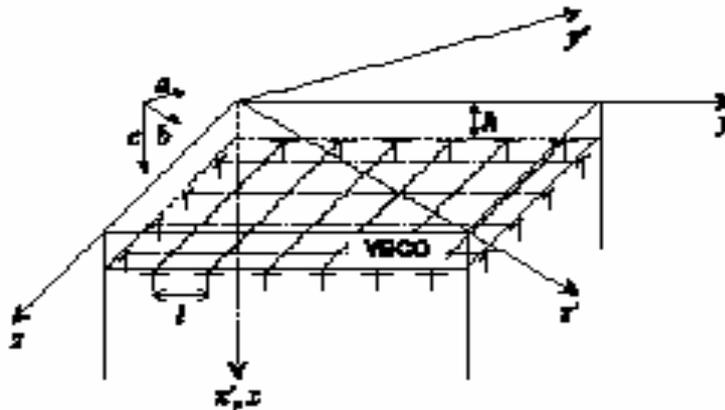


Figure II.12 : l'état semi cohérent des contraintes dans le film YBCO sur un substrat avec un réseau des dislocations vis au niveau de l'interface.

Le tenseur de déformation dans le système (x, y, z) a les composantes différentes de zéro suivantes:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{2\nu}{1-\nu} f, \quad \varepsilon_{yy} = -f, \quad \varepsilon_{zz} = -f, \quad \gamma_{yz} = f_a - f_b \quad (\text{II.6}) [29]$$

Où $f = (f_a + f_b)/2$ est la contrainte moyenne de désaccord.

Le tenseur des contraintes de désaccord dans le système du même rang (x, y, z) a les trois composantes différentes de zéro, suivantes:

$$\delta_{yy} = \delta_{zz} = -2G \frac{1+\nu}{1-\nu} f, \quad \delta_{yz} = G(f_b - f_a) \quad (\text{II.7}) [29]$$

La densité d'énergie de tension de désaccord w^f est invariable relativement à la transformation du système du cordonnée.

Quand l'épaisseur du film de YBCO h atteint une certaine valeur critique h_c ; la relaxation de contraintes de désaccord se produit par l'intermédiaire de la formation des rangées orthogonales des dislocations de désaccord (figure II.12). C'est-à-dire, l'état cohérent initial du film se transforme en état semicohérent caractérisé par des déformations de désaccord résiduelles et uniformes $\varepsilon = -(f - \varepsilon_d)$ où $\varepsilon = b/l$ tient compte de la partie de contrainte initiale de désaccord, en raison de l'adaptation de la formation de dislocation d'accommodation, b le module du vecteur de Burgers de la dislocation et l la distance entre deux dislocations successives et parallèles.

Ainsi, la contrainte résiduelle ε dépend fortement de l et sa grandeur diminue avec l'augmentation de l .

La densité d'énergie de tension (par unité de surface de l'interface film/substrat) dans ce cas, est approximativement composée de quatre termes; c'est à dire:

$$W = W^f + W_{el}^d + W_n^d + W_{int}^{fd} \quad (\text{II.8}) [30,31]$$

Où $w^f = w^f h$; w_{el}^d est l'énergie des dislocations de désaccord, qui tient compte de leur interaction avec la surface libre du film et de l'interaction dislocation - dislocation;

$w_n^d = Db(f + \varepsilon)$ est l'énergie du cœur de la dislocation;

$w_{int}^{fd} = -8\pi D(1+\nu)f(f + \varepsilon)h$ est l'énergie qui caractérise l'interaction entre les dislocations de désaccord et le champ de contrainte de désaccord; $D = G/[2\pi(1-\nu)]$.

L'énergie des dislocations de désaccord peut être écrite comme la somme suivante :

$$W_{el}^d = W_s + W_{int} \quad (\text{II.9}) [30,31]$$

Où W_s est l'énergie appropriée de la dislocation, et W_{int} est l'énergie d'interaction.

W_s est calculée comme le travail dépensé pour transférer les dislocations de la surface libre du film croissant à leurs positions finales dans leur champ de contrainte [30]. De la même manière, l'énergie W_{int} qui caractérise l'interaction élastique entre les rangées de dislocation est calculée comme le travail

dépensé dans la génération de la première rangée de dislocation dans le champ de contrainte à la deuxième rangée.

En conséquence, l'énergie W_{el}^d est écrite comme suit :

$$\frac{W_{el}^d}{\pi D b (f + \varepsilon)^2} = [2(1 + 2\nu)t - 1]p_1 - p_2 - 4\pi t [p_3 + (f + \varepsilon)(t - 1)q_1] - \frac{1 + 2\nu}{2\pi(f + \varepsilon)} \ln \frac{q_1}{q_2} \quad (\text{II.10}) [31]$$

Où

$$t = h / p$$

$$p_i = (C_i + 1) / S_i$$

$$q_i = 1 / (C_i - 1), i = 1, 2, 3$$

$$C_1 = \cosh [2\pi(f + \varepsilon)(2t - 1)], C_2 = \cosh [2\pi(f + \varepsilon)], C_3 = \cosh [2\pi(f + \varepsilon)t]$$

$$S_1 = \sinh [2\pi(f + \varepsilon)(2t - 1)], S_2 = \sinh [2\pi(f + \varepsilon)], S_3 = \sinh [2\pi(f + \varepsilon)t]$$

Ainsi, nous avons toutes les limites de l'énergie totale W donnée par la formule (II.8). Le minimum de W avec la variation de ε suit l'approche de [30, 31], et correspond à la densité d'équilibre des dislocations de désaccord, en d'autres termes, l'état semicohérente d'équilibre du film de YBCO. A l'aide de ces formules, nous avons déterminé le caractère de la dépendance de la contrainte de désaccord résiduelle ε à l'épaisseur du film h pour les trois phases de YBCO.

B. Relaxation par la formation de structure polydomaine :

Les films épitaxiaux ferroélectriques ou ferroélastiques subissent une transformation de phase et la relaxation d'énergie due par la formation d'une structure polydomaine. Cette structure peut être formée à cause du désaccord des paramètres des réseaux entre les interdomaines et les microcontraintes qui se développent au niveau d'interface film/substrat plus les contraintes extérieures (exemple le refroidissement à partir de la température de déposition). Cette dépendance est montrée dans un modèle théorique de travail [32], qui développe une carte des domaines de stabilité qui montre les régions possibles et leur fraction par rapport au hétérostructure épitaxiale où les couches actives subissent une transformation cubique – tétragonale ou tétragonale – orthorhombique. Toutes les microstructures possibles, monodomaine et polydomaine, sont présentées dans la figure II.13.

Les contraintes internes de ces variantes sont données par :

$$\hat{\varepsilon}_1 = \begin{bmatrix} \varepsilon'_T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_M & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_M \end{bmatrix}, \hat{\varepsilon}_2 = \begin{bmatrix} \varepsilon_M & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_M \end{bmatrix}, \hat{\varepsilon}_3 = \begin{bmatrix} \varepsilon_M & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_M & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_T \end{bmatrix} \quad (\text{II.11}) [32]$$

Où $\varepsilon'_T = \varepsilon_M + \varepsilon_T$, $\varepsilon_M = (a - a_S)/a_S$ est la contrainte de désaccord entre le substrat et le plan de base de la couche active tétragonale, $\varepsilon_T = (c - a)/a$ est la tétragonalité de la couche active, et a_S est le paramètre de réseau de la couche passive.

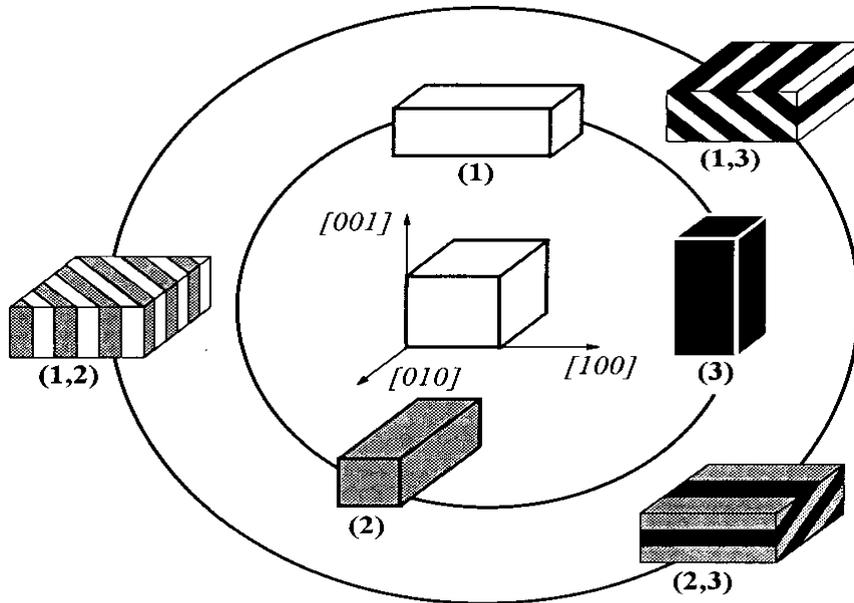


Figure II.13: Structures possibles de domaine d'une couche contrainte subissant une transformation cubique-tétragonale. Le cercle intérieur montre les structures monodomaine et les cercles externes structures deux-domaine de polydomaine.

La stabilité relative des microstructures d'équilibre suit l'analyse de l'enthalpie libre efficace d'une hétérostructure d'équilibre :

$$\varphi_{ij}^0 = \varphi_i^0 + e_i^M - \frac{1}{4} e_{ij}^I (\alpha_j^0)^2, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad i \neq j$$

$$\alpha_j^0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\hat{\sigma} \Delta \hat{\varepsilon}_{ij} + (1 - \beta) \Delta e_{ij}^M}{(1 - \beta - \eta') e_{ij}^I} \right) \quad (\text{II.12}) \quad [32]$$

Où α_j^0 est la fraction des domaines j ,

- ❖ $\varphi_i^0 = f^0 - \hat{\sigma} \hat{\varepsilon}_i$ est l'enthalpie libre de la variante i sans contrainte, f est l'énergie libre de la phase tétragonale tendus (c'est pareil pour chacune des trois variantes), $\hat{\sigma}$ est l'effort externe uniforme,
- ❖ $e^M = \frac{1}{2} \hat{\varepsilon}_i^M G \hat{\varepsilon}_i^M$ est l'énergie de désaccord des domaines i ; $\Delta e_{ij}^M = e_j^M - e_i^M$,
- ❖ $e_{ij}^I = \frac{1}{2} \Delta \hat{\varepsilon}_{ij} G \Delta \hat{\varepsilon}_{ij}$ est l'énergie de l'interaction indirecte entre les domaines i et j et G est le module élastique planaire pour l'interface entre les couches.

La thermodynamique d'une hétérostructure sans l'effort externe est déterminée par son énergie élastique. Pour trouver les compositions de domaine d'équilibre du polydomaine et les frontières entre les secteurs des microstructures possibles, il est suffisant d'évaluer les énergies de désaccord e_i^M pour chaque domaine et les énergies de l'interaction entre eux [32].

Ces énergies sont calculées et donnent sous forme de tableaux I et II pour les contraintes de désaccord [33]. On l'a supposé que les hétérostructures sont homogènes et élastiquement isotropes; ainsi leurs propriétés élastiques sont déterminées par le module de Young E et le rapport du Poisson ν .

Tableau II.1 : l'énergie de désaccord pour les trois variantes de la phase tétragonale

Variantes	Energie de désaccord e_i^M
(1)	$\frac{E}{2(1-\nu^2)} [2\varepsilon_M^2(1+\nu) + 2\varepsilon_M\varepsilon_T(1+\nu) + \varepsilon_T^2]$
(2)	$\frac{E}{2(1-\nu^2)} [2\varepsilon_M^2(1+\nu) + 2\varepsilon_M\varepsilon_T(1+\nu) + \varepsilon_T^2]$
(3)	$\frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon_M^2$

Tableau II.2 : L'énergie d'interaction indirecte des structures polydomaines possibles.

Structure de domaine	Energie d'interaction indirecte e_{ij}^I
(1,2)	$\frac{E}{(1+\nu)^2} \varepsilon_T^2$
(1,3)	$\frac{E}{2(1-\nu^2)} \varepsilon_T^2$
(2,3)	$\frac{E}{2(1-\nu^2)} \varepsilon_T^2$

Tableau II.3 : la densité d'énergie élastique d'équilibre entre les domaines possibles.

Structure de domaine	La densité d'énergie élastique d'équilibre
(1) ou (2)	$\frac{E}{2(1-\nu^2)} [2\varepsilon_M^2(1+\nu) + 2\varepsilon_M\varepsilon_T(1+\nu) + \varepsilon_T^2]$
(3)	$\frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon_M^2$
(1,2)	$\frac{E}{4(1-\nu)} (2\varepsilon_M + \varepsilon_T)^2$
(1,3) ou (2,3)	$\frac{E}{2} \varepsilon_M^2$

La thermodynamique d'une hétérostructure est déterminée par deux paramètres ϵ_M et ϵ_T et peut être présentée en forme graphiques comme un diagramme dans le plan ϵ_M - ϵ_T comme présenter dans la figure II.15. Pour développer la carte de domaine de stabilité, d'abord calculer les fractions de domaine d'équilibre à l'aide de l'équation (II.12) et les tableaux I et II pour les toutes structures de polydomaines possibles en termes de contrainte de désaccord ϵ_M et le tétragonalité ϵ_T Pour $\sigma=0, \eta=0$.

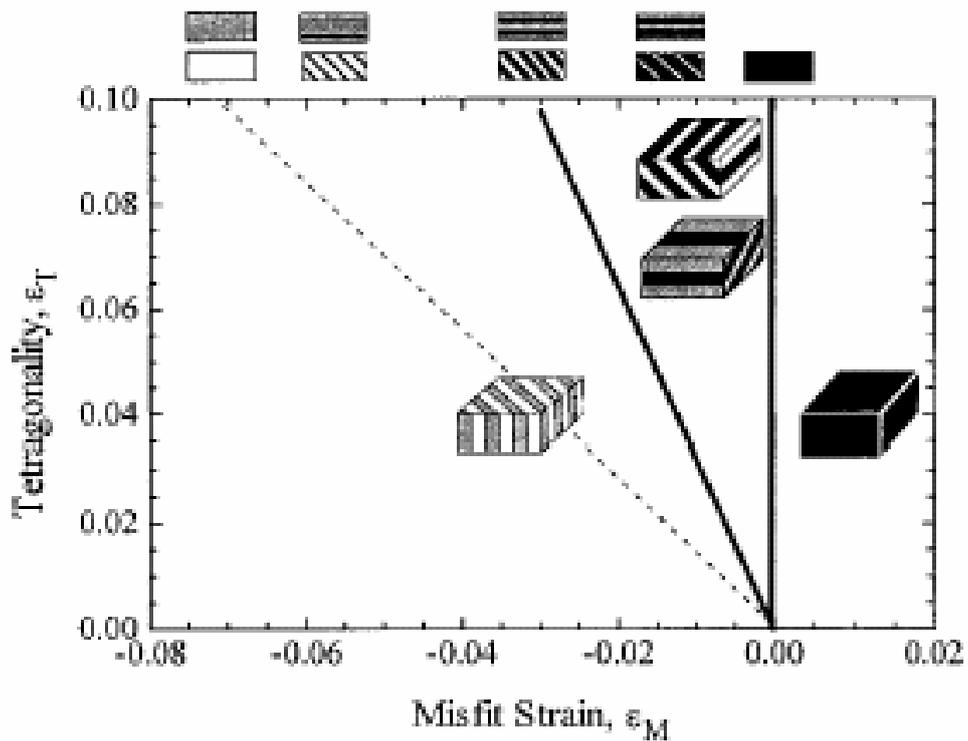


Figure II.14 : une carte des domaines de stabilité montre les régions possibles des structures de stabilité.

Dans le cas d'application d'une tension externe ; La figure II.15 représente tous les résultats de modèle théorique [32] concernant les cas d'application d'un effort extérieur.

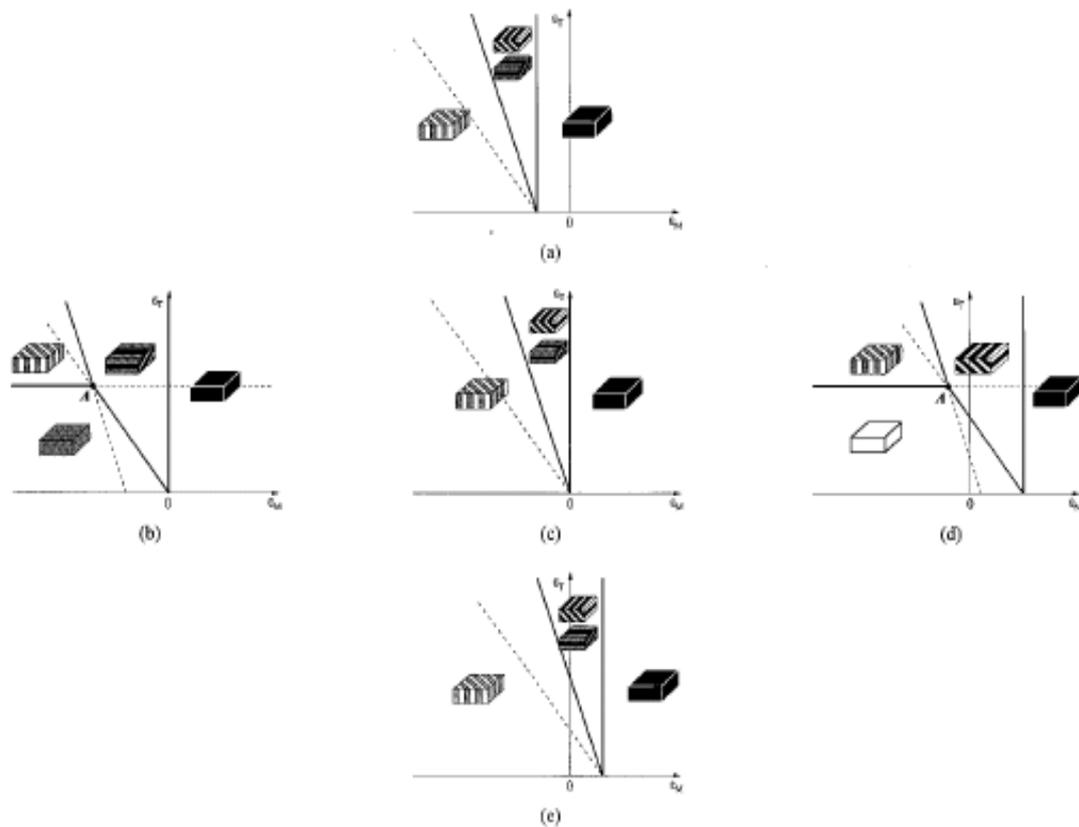


Figure II.15 : l'effet d'application d'un effort externe sur la carte des domaines de stabilité : (a) effort $//[001]$, tension, (b) effort $//[100]$, compression, (c) sans effort, (d) effort $//[100]$, tension, (e) effort $//[001]$, compression.

Une remarque importante est qu'un certain système film - substrat qui normalement d'une structure de (1.3) ou (2.3) ou même de structure (1.2) en l'absence d'un effort externe, peut être cristallisé dans la structure monodomaine, en appliquant un tension assez fort le long de $[001]$ pendant le dépôt et en refroidissement .

➤ **Les domaines de stabilité pour la transformation tétragonale – orthorhombique :**

Ici nous considérons les configurations stables de domaine surgissant dans les hétérostructures en raison d'une transformation tétragonal –orthorhombique des couches actives. Ces genres de transformations se produisent dans plusieurs supraconducteurs à hautes températures critiques [32] .La transformation mène à deux états simples de domaine d'une phase orthorhombique avec les contraintes de désaccord données ci-dessous:

$$\hat{\varepsilon}_1^M = \begin{bmatrix} \varepsilon'_M & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_C \end{bmatrix}, \hat{\varepsilon}_2^M = \begin{bmatrix} \varepsilon'_T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_M & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_C \end{bmatrix}, \hat{\varepsilon}_3^M = \begin{bmatrix} -\varepsilon'_T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_T & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.13}) [32]$$

Où $\varepsilon_C = (c_0 - a_S)/a_S$

$\varepsilon_M = (b_0 - a_S)/a_S$, $\varepsilon'_T = 2(b_0 - a_0)/(a_0 + b_0)$ est l'orthorhombicité du réseau,

$\varepsilon'_T = \varepsilon_M + \varepsilon_T \cong (b_0 - a_S)/a_S$, a_0, b_0, c_0 sont les paramètres du réseau orthorhombique, et a_S est le paramètre de réseau de le substrat cubique.

Les deux domaines peuvent former le polydomaine (1.2) avec une fraction de domaine d'équilibre du domaine 2 déterminé par :

$$\alpha_2^0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\hat{\sigma} \Delta \hat{\varepsilon}_{12}}{(1 - \beta) e'_{12}} \right) \quad (\text{II.14}) [32]$$

La carte de stabilité de domaine pour un effort uniaxial $\sigma_{xx} = \sigma$ sur le plan $\varepsilon_T - \sigma$ est présentée dans la figure II.16.

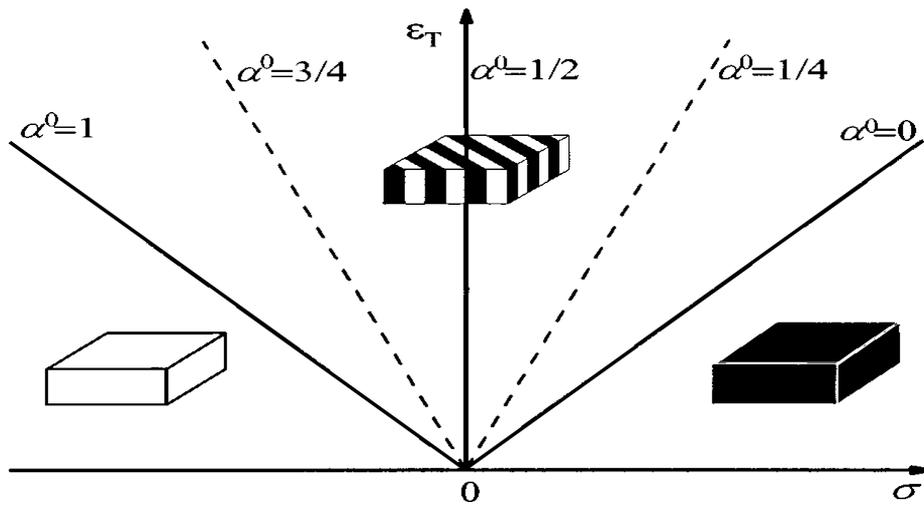


Figure II.16 : Carte de domaine de stabilité pour une transformation tétragonale –orthorhombique dans le plan de l'orthorhombicité et de tension externe.

Le diagramme montre que l'effort est nécessaire pour transformer les films polydomaine aux états monodomaine, tels qu'il augmente rapidement lorsque la température diminue. Tenant compte que la mobilité mutuelle d'interface diminue également avec la décroissance de la température, on devrait conclure que la manière la plus facile d'obtenir des films monodomaine orthorhombique est de le refroidit de l'état tétragonal sous un effort le long de l'interface film /substrat.

L'étude des positions relatives des atomes à l'interface et la maîtrise de la formation de défauts à l'interface : défauts ponctuels ou défauts périodiques liés au réseau de dislocations qui accommodent le désaccord de maille entre les deux structures n'en sont qu'à une étape préliminaire, qu'il sera envisageable de contrôler les croissances de dépôts et la formation de bons films sur des surfaces d'oxydes.

Puis, nous avons défini l'interface entre deux solides avec ses différents types. Nous avons dressé seulement la structure de ce dernier et nous l'avons positionné par rapport aux défauts dans la couche mince et à l'interface substrat/couche mince.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les applications de la carte du domaine de stabilité dressée pour les films épitaxiaux de structure pérovskite.

Nous avons montré que ces cartes sont des outils pratiques pour interpréter les observations expérimentales et prédire et contrôler les microstructures dans les systèmes épitaxiaux.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons les techniques de déposition et la théorie de la déposition de la couche mince supraconductrice pour dégager les paramètres essentiels de la sélection de la technique convenable.

L'interface entre la surface d'un matériau solide et une couche mince déposée détermine de nombreuses propriétés physique et électrique du couple ; citons la résistance de contact, le piégeage et la recombinaison d'électrons, la conduction thermique et l'adhérence de la couche déposée sur son support.

Ces caractéristiques dépendent principalement des interactions entre le matériau déposé et la surface du substrat. L'état et la nature de cette surface déterminent la plupart des facteurs qui vont contrôler les étapes de formation d'une couche mince.

Dans ce qui suit, nous allons mettre en relief les différents facteurs influent sur la qualité de la couche mince.

III.1 Formation d'une couche mince :

1. Nucléation :

La condensation des atomes déposés forme des îlots de nucléation stables, sa densité dépend de l'interaction surface – atome.

2. Formation de l'interface :

Le type de zone interfaciale que l'on crée pendant un dépôt dépend des facteurs suivants :

- Morphologie de surface du substrat.
- Contamination de la surface du substrat.
- Interactions chimiques atomes/surface.
- Energie des atomes déposés.
- Comportement de la nucléation des atomes déposés.

La zone interfaciale peut être qualifiée par divers types d'interface :

➤ **Interface mécanique :**

Elle est caractérisée par accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. La résistance de cette interface dépend des propriétés mécaniques des matériaux.

➤ **Interface abrupte :**

Cette interface (monocouche à monocouche) se caractérise par un passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance qui est de l'ordre de la distance interatomique (2 à 5 Å⁰). Ce type d'interface peut se former quand il n'y a pas de diffusion et de réactions chimiques faibles entre les atomes déposés et la

surface du substrat. Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes seront confinés dans une zone planaire étroite.

➤ **Interface composée :**

Elle est caractérisée par :

- Une couche de composition constante.
- Une épaisseur de plusieurs paramètres de maille.
- Une couche créée par l'interaction chimique des matériaux de couche et substrat qui peut être un composé intermétallique, ou un composé tel qu'un oxyde donc il y a souvent ségrégation des impuretés aux limites des phases ; apparaissent également des contraintes internes dues aux différences de mailles.

➤ **Interface diffusée :**

Se caractérise par :

- Un changement graduel de composition.
- Un changement graduel de contraintes intrinsèques.
- Un changement graduel de paramètre de maille au travers de l'interface.

3- Croissance de la couche :

Mode de croissance :

Selon les conditions de croissance, les atomes peuvent s'agencer en couches, en îlots ou en un mélange des deux (figure III.1). Le mode de croissance en couches ou Frank-Van de Merwe est attribué à une interaction plus forte entre le substrat et les constituants. Pour le mode formant des îlots ou Volmer-Weber, l'interaction entre les atomes est plus importante. Les atomes peuvent même se fusionner avant de se condenser sur la surface. Puis, pour le dernier mode, seulement quelques couches peuvent croître avant que le mécanisme, à l'origine des îlots prenne le dessus (mode Stranski-Krastanov)[34].

Les îlots situés à des centres de nucléation augmentent de taille pendant la croissance lorsque les frontières de deux îlots se rejoignent durant la croissance, une zone désordonnée est attendue et observée. Cette zone agira comme une jonction de grains [35]. Dans le cas de la croissance d'une couche mince d'un SHTC, cette région peut être isolante dans le pire des cas. C'est cette région qui peut limiter la densité de courant critique (J_c) selon sa qualité (isolante, semi-isolante, métallique) et affecter les propriétés micro-ondes. En plus, même si la zone entre les deux grains (îlots) était idéale, la densité du courant pourrait être faible. En effet, il a été montré que la J_c dépendait du mauvais alignement des grains entre eux [36,37] à cause de la symétrie du gap supraconducteur.

En résumé, selon Hammond et Bormann [38], les conditions de croissance modifient la gros-

leur des grains et la rugosité de surface. L'allure structurale de la couche mince dépend de l'agencement des mécanismes de croissance qui est influencé par les conditions de croissance. Près de la ligne de décomposition (figure. 3.3), la surface est généralement plus rugueuse

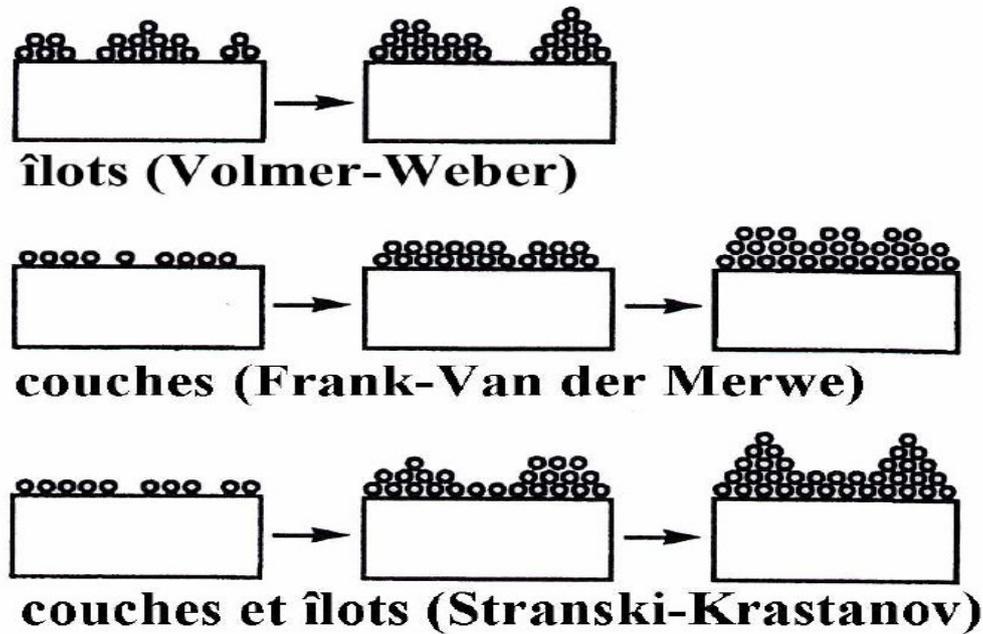


Figure III.1 : Modes de croissance possibles d'une couche mince.

Le résumé sur le modèle élémentaire pour décrire le processus initial de la croissance [39] est présenté dans ce qui suit :

Sursaturation

Le taux de condensation R_c de la phase gazeuse sur le substrat et le taux de re-évaporation R_r évalués dans la phase gazeuse sont donnés par les formules suivantes:

$$R_c = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad R_r = \frac{P_D}{\sqrt{2\pi M k_B T_S}} \quad (\text{III.1}) [39]$$

où P est la pression de gaz,

P_D est la pression d'équilibre de vapeur du matériau de film,

M est la masse molaire des adatoms,

T et T_S sont les températures d'adatom et de substrat, K_B est la constante de Boltzmann.

Le rapport entre les deux taux s'appelle la sursaturation S :

$$S = \frac{R_c}{R_r} = \frac{p}{p_D} \sqrt{\frac{T_S}{T}} \quad (\text{III.2}) [39]$$

La valeur de S doit être plus grande que 1, de sorte que la condensation prédomine que le taux de re-évaporation. Dans le cas de l'ablation de laser, $S > 10^{13}$ ce qui indique que c'est une technique très bonne à lancer la croissance des îlots [39].

Théorie de capillarité

La thermodynamique élémentaire donne la variation de l'énergie libre de Helmholtz pendant la condensation d'une gouttelette de rayon r :

$$\Delta G = a_1 r^2 \sigma_{fg} + a_2 r^2 \sigma_{fs} + a_2 r^2 \sigma_{sg} + a_3 r^2 \Delta G_V \quad (\text{III.3}) [39]$$

ou σ_{xy} sont les tensions superficielles, les indices $g = \text{gaz}$, $f = \text{film}$, $s = \text{substrat}$;

et a_i ($i = 1, 2, 3$) sont des facteurs géométriques selon l'angle θ constitué par la surface de gouttelette et le substrat ($\theta = 0$ quand la gouttelette mouille la surface et forme une couche uniforme avec d'autres gouttelettes ayant pour résultat un mode de Merwe de Der de Franc-fourgon); et le G_V est énergie de la sublimation spécifique qui est reliée à la sursaturation par la relation suivante:

$$\Delta G_V = - \frac{k_B T}{V_0} \ln S \quad (\text{III.4})$$

où V_0 est le volume de l'atome.

L'équation (III,3) de la variation de l'énergie libre de Helmholtz prouve qu'il existe un rayon critique r_c pour lequel le gain d'énergie de condensation est égal à l'énergie extérieure qui doit être dépensée pour une gouttelette. Ce rayon est déterminé par:

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = 0$$

ou:

$$r_c = \frac{2(a_1 \sigma_{fg} + a_2 \sigma_{fs} - a_2 \sigma_{sg})}{3a_3 \Delta G_V} = \frac{2V_0(a_1 \sigma_{fg} + a_2 \sigma_{fs} - a_2 \sigma_{sg})}{3k_B T a_3 \ln S} \quad (\text{III.5}) [39]$$

À partir de l'équation (III,4) on peut déterminer la dépendance entre le rayon critique, la température T et le taux de déposition R ($\approx R_c$ parce que $R_c \gg R_r$):

Puisque $\frac{\partial r_c}{\partial r} > 0$, les températures basses mènent à la formation de plus petites gouttelettes qui se condensent pour former des couches polycristallines; cependant à température élevée, les agrégats sont plus grands et tendent à former une couche monocristalline.

Tandis que pour $\frac{\partial r_c}{\partial r} < 0$ nous pouvons conclure, que les agrégats deviennent plus petits (des couches polycristallines) lorsque le taux d'ablation est grand, par contre si le taux d'ablation est faible, les gouttelettes deviennent plus grandes (des couches monocristallines).

Modèles cinétiques

Ces modèles donnent des équations pour exprimer le taux de temps de changement des densités d'agrégat dans les termes des processus qui se produisent sur la surface de substrat. Si nous négligeons la coalescence et considérons seulement les monomères; alors :

$$\frac{dN_1}{dt} = R - \frac{N_1}{\tau_s} - K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i \geq 2} K_i N_i \quad (\text{III.6}) [39]$$

L'équation (III,5) montre que le taux de changement de la densité de monomère est donné par le taux incident, sans tenir compte du taux de désorption, du taux auquel deux monomères combinent à la forme a dimère, ainsi que le taux de perte de monomère dû à la capture de plus grand agrégat.

En général, pour des agrégats de la taille i , on a :

$$\frac{dN_i}{dt} = K_{i-1} N_1 N_{i-1} - K_i N_1 N_i \quad (\text{III.7}) \quad [39]$$

où la partie droite de l'équation (III,6) décrit l'augmentation par l'attachement des monomères à plus petit agrégat de taille $(i-1)$, sans tenir compte de la diminution due aux réactions entre les monomères pour produire un grand agrégat de taille $(i+1)$.

La relation entre le taux de déposition, le taux de changement de la taille ainsi que le taux de diffusion par rapport à la température, exprime les états qualitatifs suivants, illustrés par le schéma III.2 :

- au taux élevé de déposition et à basse température de substrat, les adatoms restent à leur emplacement original de formation: une couche amorphe apparaît;
- avec l'augmentation de la mobilité d'adatom et pas d'une sursaturation trop élevée, se créent des gouttelettes deviennent plus grandes et arrangent sur le substrat, permettant davantage de croissance de couche cristalline.

Au taux élevé de dépôt, la formation de gouttelette est trop rapide pour une équilibre adsorption-désorption: une condensation étendue se produit ce qui favorise le mode de couche;

- si les gouttelettes deviennent trop grandes, le mode de croissance d'îlot remplace le mode de couche par couche.

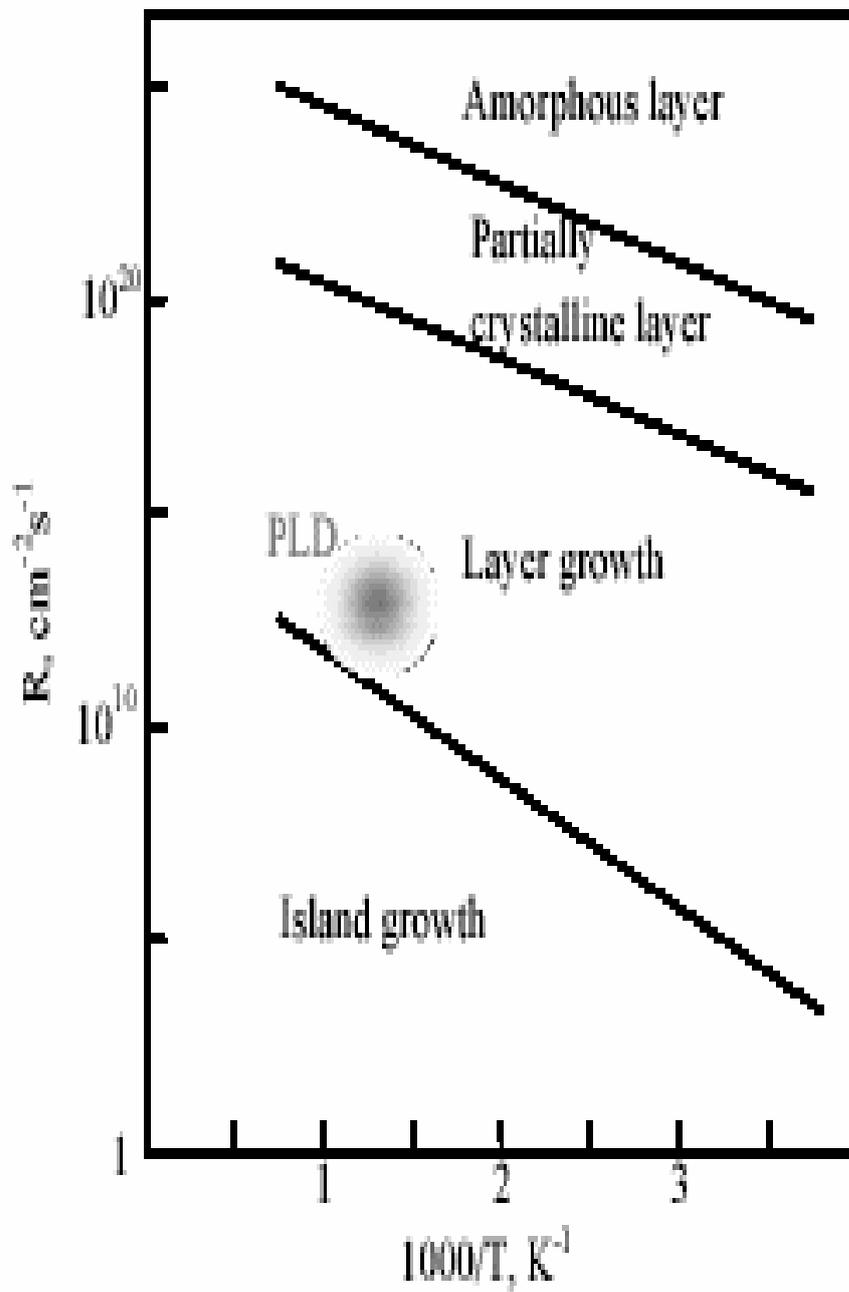


Figure III.2: Des zones qualitativement différentes de croissance peuvent être obtenues en changeant la température de substrat et/ou le taux de dépôt [39].

Modèles de zone

Les modèles mentionnés ci-dessus sont valides au début du procédé de dépôt, pour des films très minces. Il existe quelques modèles empiriques qui décrivent la croissance des films plus épais. Parmi eux, le modèle de Thornton [40] qui tient compte de quatre processus de croissance: revêtement de la couche existante, surface diffusion, diffusion en bloc, et désorption. Bien que non développé pour des cuprates, il s'est avéré applicable à la croissance du dépôt de laser pulsé de $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6+x}$ [41] et donne les conclusions suivantes:

- la basse température de substrat (où les pressions partielles de l'oxygène élevées) mènent aux cristallites (autocroissance). Leur taille devient plus grande avec l'augmentation de la pression de l'oxygène, et elles deviennent plus nombreuses avec la décroissance de la température de substrat;
- les températures élevées de substrat ou les basses pressions de l'oxygène produisent une surface rugueuse ;
- à l'état intermédiaire, il y a une zone où des films lisses sont obtenus.

Stabilité chimique de phase :

La croissance des films en SHTc est compliquée par le fait que la phase appropriée peut avoir une tendance de se désagréger dans d'autres oxydes pendant ou après le procédé de dépôt.

Les recherches ont montré qu'il n'existe pas de " film parfait ". Le tout dépend de ce qui sera utilisé. Comme par exemple, un échantillon, qui montre une excellente transition supraconductrice, ne coïncide pas nécessairement avec celui avec les moindres défauts de cristal ou la surface la plus lisse.

En général, la température du substrat nécessaire à la cristallisation d'un film mince est moins élevée que pour un film élaboré par PLD ainsi que pour un film élaboré par une technique plus traditionnelle (exemple: la pulvérisation cathodique). L'énergie cinétique des particules joue donc un rôle dans la croissance des films [2].

III.2 Paramètre de croissance de YBCO :

L'optimisation de la croissance de film exige l'ajustement de beaucoup de paramètres: pression partielle de l'oxygène et la température de substrat, densité d'énergie, géométrie de l'installation (comme la distance de cible-film, dessus), procédures de refroidissement (vitesse du refroidissement, recuit, utilisation de l'ozone...).

Tous ces derniers jouent un certain rôle dans les caractéristiques finales d'échantillon. Une compréhension et une description détaillées de l'influence précise de chacune d'elle est non connue, néanmoins le travail [42] confirme les tendances établies par les modèles précédents. Spécifiquement, cette approche traite le problème de la formation des oxydes (CuO, BaCuO₂, BaO...) et nous permet de déterminer la prétendue « ligne de stabilité ». La position de la ligne de stabilité dépend des paramètres particuliers de dépôt de chaque technique et peut être optimisée pour éliminer les phases d'impureté [42].

Hammond et Bormann [38] ont déterminé le diagramme de phase de YBCO (figure III.3) à l'aide d'une méthode électrochimique suggérant ainsi la zone des paramètres optimaux pour la croissance d'une couche mince. Figure. III.3 diagramme de phase de YBCO.

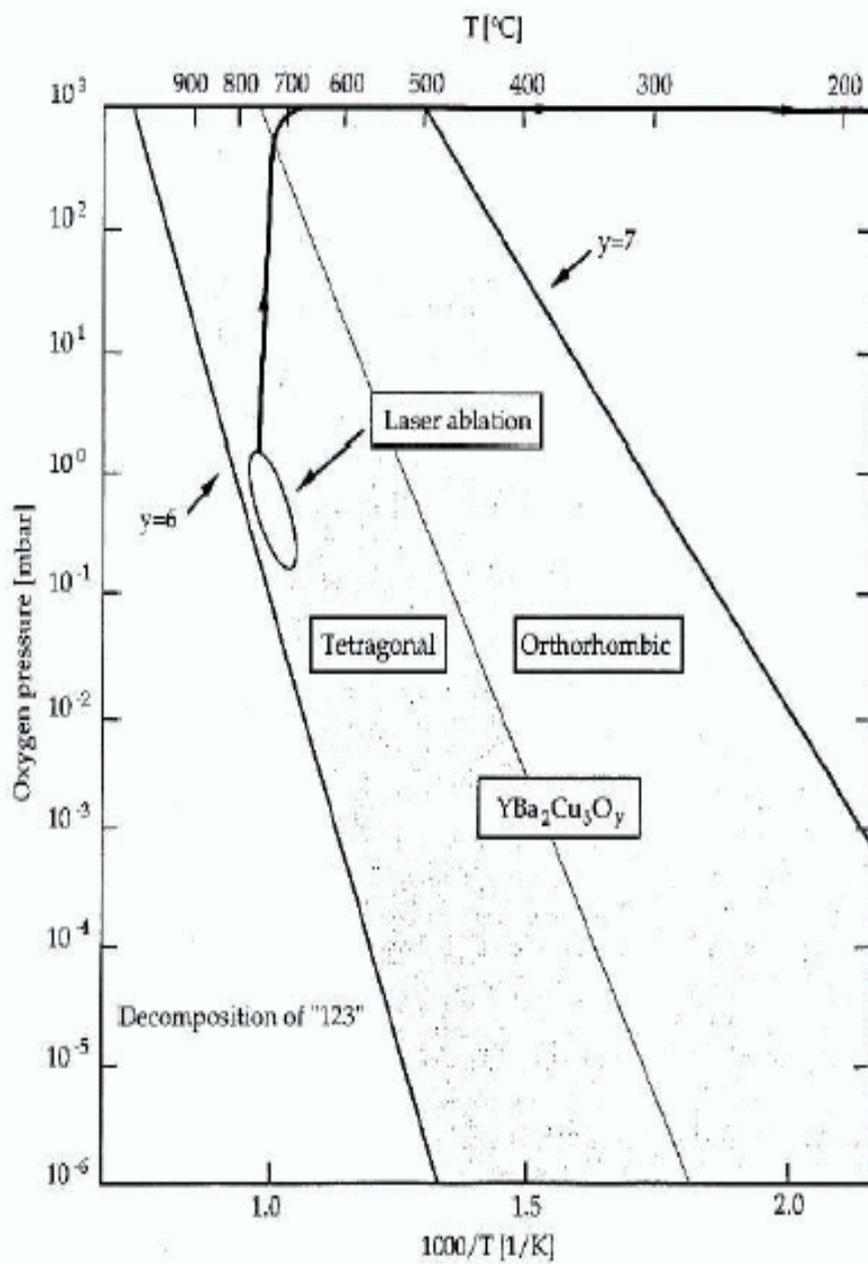


Figure III.3 : diagramme de phase de YBCO.

Les deux conclusions importantes de leur travail permettent de guider l'expérimentateur à obtenir les propriétés recherchées. Voici les conclusions qu'ils ont été tirés :

1. la croissance de YBCO doit être effectuée près de la ligne de décomposition dans la phase tétragonale afin d'augmenter la mobilité des atomes, augmentant ainsi la grosseur des grains et améliorant significativement l'ordre structurel ;
2. l'éloignement vers la droite, à des températures plus basses, par rapport à la ligne de décomposition réduit la mobilité des oxygènes, la grosseur des grains diminue et la formation d'amas d'oxyde de métal à la surface augmente.

La zone de décomposition située à gauche de la phase tétragonale indique les conditions auxquelles la phase 1-2-3 de YBCO est instable. Cette zone contient trois phases particulières : Y_2BaCuO_5 (phase verte), $BaCuO_2$ et Cu_2O . Si la croissance est effectuée trop près de la ligne de décomposition, ces trois phases peuvent être présentes sur la couche.

Lorsque la croissance est effectuée près de la ligne de décomposition, YBCO est normalement dans la phase tétragonale ($\delta \sim 1$). Une fois la croissance terminée, la pression d'oxygène est fortement augmentée (plusieurs ordres de grandeur) et la couche est refroidie afin d'obtenir la phase orthorhombique. Cette étape d'oxydation augmente la concentration d'oxygène au-dessus de 6.5 ($\delta=0.6$) pour rendre la couche supraconductrice (voir figure.III.1). C'est cet environnement de croissance qui sera recréé lors de la croissance par ablation laser de YBCO.

Des études [19, 43, 44] ont montré que le couple température du substrat / pression d'oxygène au cours du dépôt joue un rôle primordial au niveau de la cristallisation et de l'orientation du matériau déposé.

III.2.1 Le substrat :

Le substrat est un matériau qui possède un paramètre de maille qui doit s'approcher de celui du supraconducteur. Dans le cas de YBCO, plusieurs substrats peuvent être utilisés.

Le choix du substrat est gouverné par plusieurs critères. Dans un premier temps, il dépend de l'orientation cristalline recherchée pour le dépôt. En effet, le substrat est un des paramètres les plus influents sur l'orientation de la couche. Afin de favoriser une texture ou une épitaxie entre le film et le substrat, il est nécessaire d'utiliser des substrats monocristallins offrant une rugosité de surface minimale. De plus, le plan cristallin parallèle à la surface du substrat doit présenter des

similitudes avec ceux du film, et les dimensions inter-atomiques des deux matériaux doivent correspondre. A ce sujet, on peut noter également l'importance des coefficients de dilatation de la couche et du substrat qui doivent être assez proches à la température de dépôt. En effet, une trop grande différence entre eux entraînerait des contraintes au sein de la couche qui pourraient avoir des conséquences néfastes telles que l'apparition de fissures ou un élargissement (ou une contraction) de la maille cristalline du matériau déposé. D'autre part, le substrat choisi doit présenter des propriétés physiques en accord avec l'application visée.

Puisque la structure cristalline de YBCO est anisotrope, la croissance doit donc avoir une orientation bien précise. L'orientation cristalline du substrat influence l'orientation de croissance de YBCO. C'est ce qu'on appelle une croissance épitaxiale, le substrat favorise une croissance avec une orientation cristalline particulière du matériau déposé à sa surface. Dans le cas d'un matériau comme YBCO, il arrive que, pour une tentative de croissance épitaxiale selon l'axe c (perpendiculaire au substrat), l'orientation des axes a et b de certains grains ne soit pas la même. Les propriétés de la couche mince peuvent donc être modifiées si ces grains sont trop nombreux (voir fig III.10).

Le choix de substrat se base sur les propriétés qui sont les suivantes:

- ◆ maille cristalline voisine de celle du SHTC;
- ◆ coefficient de dilation thermique proche de celui du SHTC;
- ◆ interaction chimique avec le SHTC négligeable;
- ◆ susceptible d'être aisément préparé avec un excellent état de surface.

Il convient de noter que la plupart des substrats ont une structure cubique. Le doublon des couches sera raisonnablement formé dans les films épitaxiaux des supraconducteurs orthorhombique. Les substrats orthorhombiques sont importants pour la réduction de la densité des doublons des couches dans les films épitaxiaux. La possibilité de la diffusion mutuelle entre le film et l'interface de substrat devrait être considérée pour le choix des substrats selon leurs propriétés cristallographiques [45].

Tab. III.1 : Comparaison des propriétés des substrats les plus utilisés dans la croissance de YBCO [40].

substrat	structure	Paramètre de maille (Å°)	Désaccord avec YBCO (%)	Constante diélectrique	Coefficient d'expansion [K ⁻¹]
SrTiO₃	Cubique pérovskite	a=3.905	+1.43	300	9.10 ⁻⁶
MgO	NaCl	a=4.203	+9.35	8.1	8.10 ⁻⁶
LaAlO₃	Cubique pérovskite	a=3.792	-1.51	24	10 ⁻⁶
Saphir Al₂O₃	hexagonale	a=b=4.763 c=13.003		11.5 – 9.4	∥ C 8.10 ⁻⁶ ⊥ C 7.10 ⁻⁶
YBCO	orthorhombiqu e	a=3.82 b=3.89 c=11.68			1.1 – 1.5.10 ⁻⁵

III.2.2 la pression d'oxygène :

L'utilité de l'oxygène en tant que gaz ambiant pendant les dépôts de YBCO mérite d'être rappelée. Le rôle principal d'un gaz ambiant lors d'un dépôt par ablation laser est de compenser la perte d'un constituant lors de l'ablation de la cible et du transport des espèces de la cible vers le substrat. Dans le cas des céramiques oxydes, l'ablation s'effectue avec une perte importante d'oxygène lorsqu'elle est réalisée sous vide ou sous atmosphère d'un gaz neutre. Ainsi, pour pallier ce handicap, une atmosphère d'oxygène est alors nécessaire [46].

Des études antérieures [12, 47] ont montré que le domaine de variation de cette pression est limité par deux valeurs :

- une inférieure, nécessaire à une oxygénation suffisante du film pendant sa croissance,
- une supérieure, au-delà de laquelle, le film ne croît plus sur un substrat distant de 4 cm de la cible.

▪

III.2.3 Température du substrat :

Généralement, les phases des couches minces dépendent de la température de substrat T_s , la température de cristallisation T_{Cr} et la température d'épithaxie tels que[48] :

- Phase amorphe $T_s < T_{Cr}$. Pour les oxydes YBCO type pérovskite T_{Cr} est environ 500 à 600⁰C.
- Phase polycristaline $T_s > T_{Cr}$. la phase polycristalline résulte de la déposition de phase amorphe suivie par un recuit à la température de cristallisation.
- Phase monocristalline $T_s \geq T_e$. la couche amorphe déposée sur un substrat monocristallin sera transformée en une couche monocristalline après un recuit à $T > T_e$.

La plupart des techniques de déposition des YBCO (couche mince) utilisent les trois procédés suivants :

	Composition chimique	Cristallisation	Diffusion d'oxygène et/ou contrôle de structure
1	Déposition $T_s > T_{Cr}$	Recuit (850 – 950 ⁰ C)	Recuit lent (400 – 950 ⁰ C)
2	Déposition ($T_s > T_{Cr}$)		Recuit lent (400 – 950 ⁰ C)
3	Déposition + trempé ($T_s > T_{Cr}$)		

Procédé 1: En trois étapes :

Déposition à $T_s > 900^0$ C donne une phase amorphe ou phase a haute désordre.

Phase amorphe plus une recuit (850 – 950⁰C) donne YBCO de structure tétragonale au présence d'oxygène (1 atm).

Un autre recuit (950 – 400⁰C) permet de transition structurale de phase semiconducteur tétragonale ($\delta \geq 0.3$) à phase supraconducteur orthorhombique ($0 \leq \delta < 0.3$) à $T = 600^0$ C.

Parmi les inconvénients de ce procédé la haute température de substrat ($> 900^0$ C) provoque la réaction chimique et/ou la diffusion des atomes déposés sur le substrat.

Procédé 2 :

Déposition à $T_s > T_{Cr}$ (500 – 700°C), suivie par un recuit (400 – 600°C) dans l’oxygène.

Procédé 3 :

Déposition à $T_s \geq T_{Cr}$ puis une trempe .

Donc, au cours de la déposition la température T_s doit satisfaire la condition suivante :

$$T_e \leq T_s \leq T_t$$

ou T_e est la température d’épitaxie et T_t la température de transition de la phase tétragonale à phase orthorhombique [48].

III.3 Effets des conditions initiales de croissance sur la structure de l’interface :

Dans le plasma, les particules les plus énergétiques sont les ions. Ces derniers sont également les particules les plus rapides du plasma (après les électrons), par conséquent ce sont les premières particules qui rejoignent le substrat. Grâce à leur énergie cinétique élevée (entre 0 et 2000 eV) les ions percutent la surface du substrat et y créent des défauts; ces derniers sont autant de nouveaux sites de nucléation et favorisent bien évidemment la croissance du film.

Dans le cas de déposition par laser les ions présents dans plasma sont Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-} et Cu^{+2} , leur énergie cinétique d’après le travail [5] est donnée par le tableau suivant :

Tableau III.2 : L’énergie cinétique des ions (eV)

Longueur d’onde	Jet O ₂	O ⁺	Cu ⁺	Y ⁺	YO ⁺	Ba ⁺	BaO ⁺
226 nm (0.14 J/cm ²)	Off	13.2	37.6	30.2	15.9	34.7	-
	On	13.2	36.6	30.3	18.9	33.3	26.1
1064 nm (0.84 J/cm ²)	Off	16.3	27.5	28.3	11.8	29.8	-
	On	17.0	26.5	27.3	16.9	27.9	24.0

Donc les premiers ions rejoignant la surface de substrat sont Cu^+ , Ba^+ ou BaO^+ qui induit la croissance des plans CuO , CuO_2 ou BaO ;

Les conditions de croissance d’un film d’YBCO influent sur l’orientation de ce film. Les facteurs les plus importants pour contrôler l’orientation sont le type et la dimension de la cible ainsi que l’orientation de la

surface du substrat. Les méthodes de déposition in-situ permet la caractérisation de la déposition des couches initiales. Le contrôle par diffraction des électrons à haute énergie in-situ a montré que la croissance de la structure de YBCO qui s'effectue successivement par maille élémentaire [39].

L'orientation [001] d'YBCO sur deux types de substrat (SrTiO et MgO) obtenus lorsque les atomes de Baryum rejoignent la surface du substrat avant les autres atomes (Y et Cu). Les atomes de Ba sont incorporés par substitution dans le réseau de MgO ou SrTiO Après la formation de la couche BaO, la structure de la surface reste sans changement remarquable ; figure III.4.

L'image HRME des films de YBCO sur SrTiO₃ et MgO montre que les couches d'interface sont la couche de BaO de film YBCO et TiO₂ de substrat SrTiO₃. L'ordre d'empilement des couches pour ces films s'effectue de la manière suivante SrTiO₃-TiO₂-BaO-CuO₂-Y-CuO₂-BaO-CuO-bulkYBCO et MgO-BaO-CuO₂-Y-CuO₂-BaO-CuO-bulk de YBCO permettant à la couche mince d'être supraconductrice.

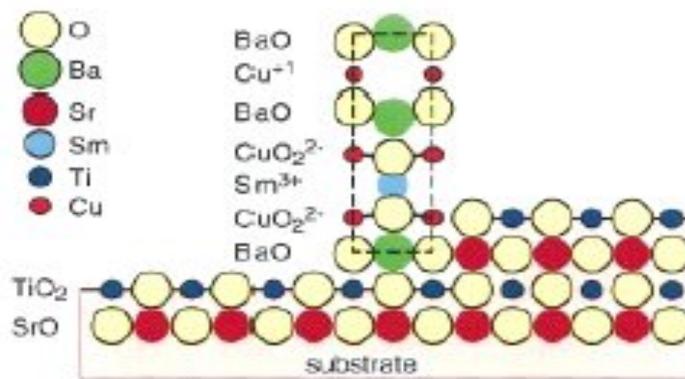


Figure III.4 : Modèle proposant l'ordre des couches d'YBCO pendant la croissance sur la surface(100) de SrTiO₃.

Techniques de dépôt de couche mince en YBCO:

I.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces

Plusieurs techniques de dépôt sont développées pour déposer des films minces supraconducteurs. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure III.4 [46].

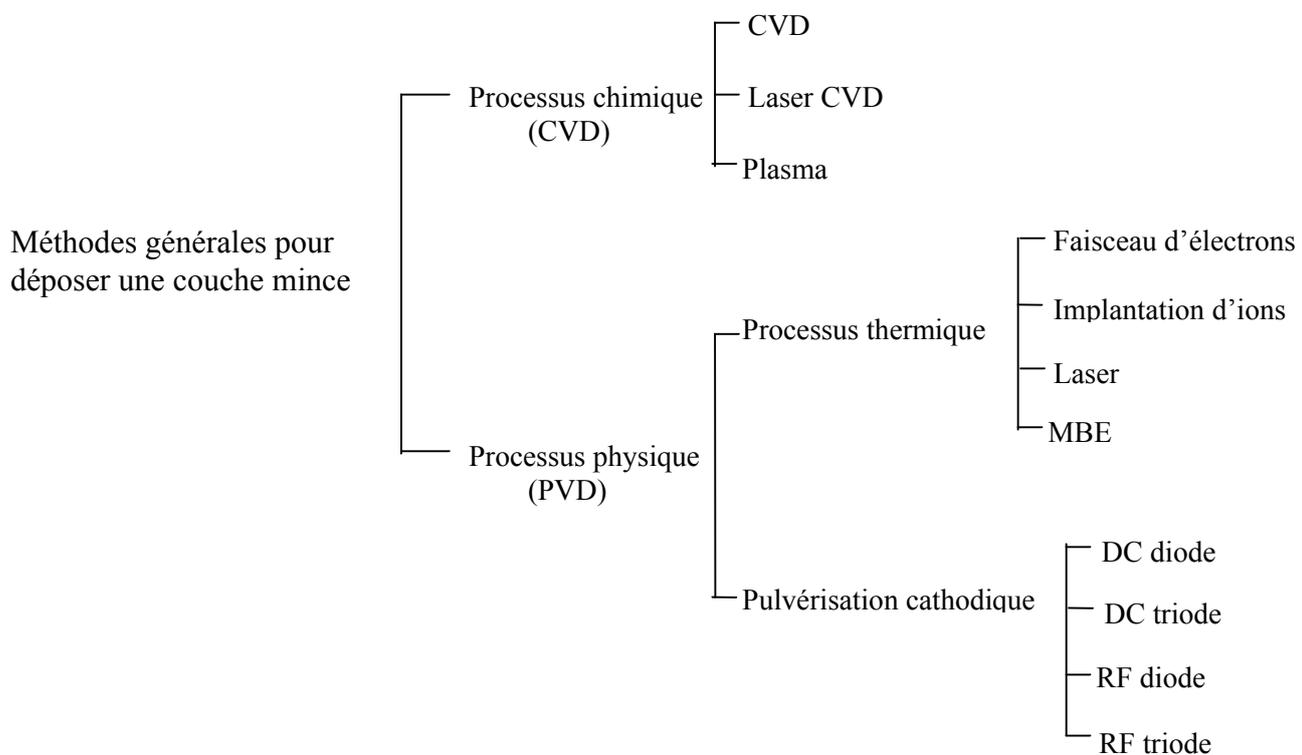


Figure III.4 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.

Dépôt physique en phase vapeur:

Les dépôts physiques en phase vapeur sont essentiellement:

1)- les dépôts par pulvérisation:

Cette technique de dépôt est basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasmon) sous faible pression ($\text{Ar}+\text{O}_2$) les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique E et vont percuter une cible constituée des matériaux d'YBCO que l'on souhaite déposer. Les ions (Ba^+ , Cu^{2+} , Y^{3+} , O^{2-}) assez lourds et énergétiques arrachant des atomes à la cible qui vont alors se condenser sur un substrat (Figure III.5).

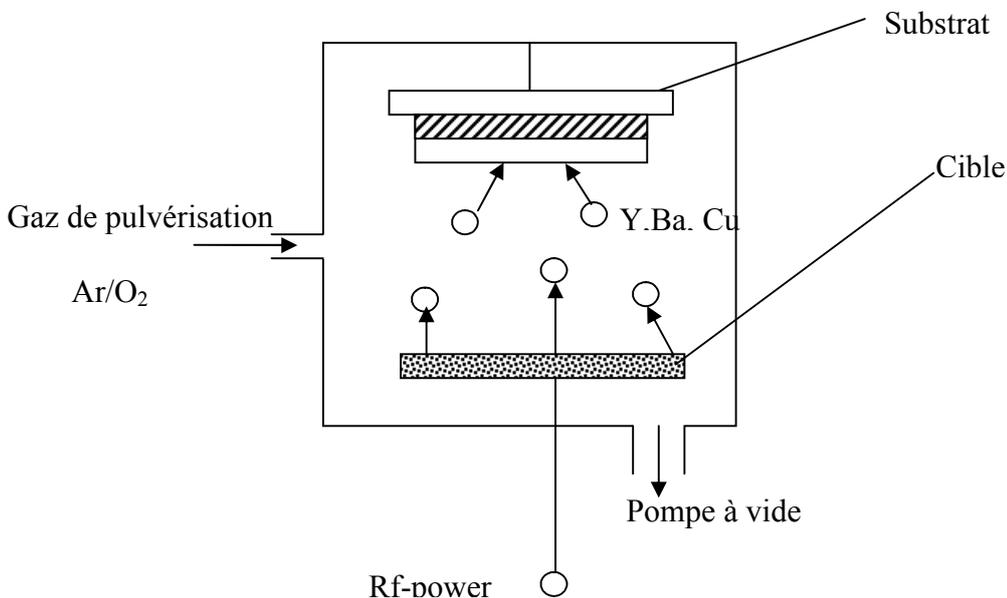


Figure III.5 : principe d'une installation de dépôt par pulvérisation.

Le dépôt de couches minces d'YBCO de qualité nécessite une détermination précise des différents paramètres:

- cible (stœchiométrie, la durée de vie).
- Substrat (l'orientation de plan de surface).
- Température de substrat T_S qui régie la vitesse de mobilité des atomes sur la surface de substrat et contrôle donc leur arrangement et la phase finale des composées.
- Gaz de pulvérisation, généralement $\text{Ar} + \text{O}_2$.
- Pression de gaz.
- Puissance, voltage.

- Taux de croissance ($\text{\AA}^0/\text{min}$).
- La distance cible- substrat qui régie l'énergie des atomes qui se déposent.

En effet, la pulvérisation n'est pas un phénomène qui conserve la stœchiométrie (difficulté de contrôle de stœchiométrie de matériau de film mince à partir d'une seule cible) puisque le rendement de pulvérisation dépend du numéro atomique, à cause de :

- La présence d'oxygène.
- L'effet de bombardement de substrat.
- La géométrie de montage de pulvérisation (incidence directe ou oblique).

2)- Dépôt par évaporation:

Les processus basés sur l'évaporation sont les modes les plus courants de synthèse des couches minces en supraconducteurs YBCO. La déposition par évaporation inclut la co-évaporation par effet joule et/ou par jets d'électrons de faibles énergies moins de 1eV. Comme variantes de ces processus, on cite :

a- Epitaxie par jets moléculaires EJM:

Se pratique sous ultravide permettant l'utilisation des systèmes de caractérisation dits "in – situ". La MBE est particulièrement adaptée à la préparation des matériaux monocristallins en couches très minces, grâce au contrôle possible de la stœchiométrie. Ses avantages principaux sont les suivants:

- Les dépôts s'effectuent sous ultra haut vide d'où une très faible pollution.
- Excellent contrôle de la vitesse.
- On dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler, avec une grande précision, la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.
- Possibilité de réaliser des profils de concentrations.
- Très bonne résolution géométrique de la surface.
-

b- Ablation laser ou déposition par laser pulsée PLD:

On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec l'EJM est qu'on évapore alors des amas d'atomes. Le gros avantage de cette technique réside, *a priori*, dans sa capacité à

conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec l'EJM : en EJM l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en EJM et en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance.

Malgré la simplicité apparente de la technique de croissance par ablation laser, plusieurs paramètres mentionnés dans la procédure (et non mentionnés) doivent être contrôlés lors de la croissance. Ils sont énumérés dans la liste qui suit :

1. la température du substrat ;
2. le type de substrat ;
3. la pression du gaz dans la chambre de croissance ;
4. la densité et la stœchiométrie de la cible ;
5. la distance cible-substrat ;
6. la densité d'énergie du faisceau laser ;
7. la fréquence du laser ;
8. l'interaction entre la cible et le faisceau laser.

Devant la complexité de modéliser la croissance par ablation laser, une période d'optimisation accompagnée de tests de caractérisation est nécessaire. Après la croissance, divers tests permettent de varier si la couche mince possède les propriétés escomptées tels que la résistivité, la susceptibilité magnétique, la détermination de la densité de courant critique (J_c), les rayons-X et la microscopie électronique.

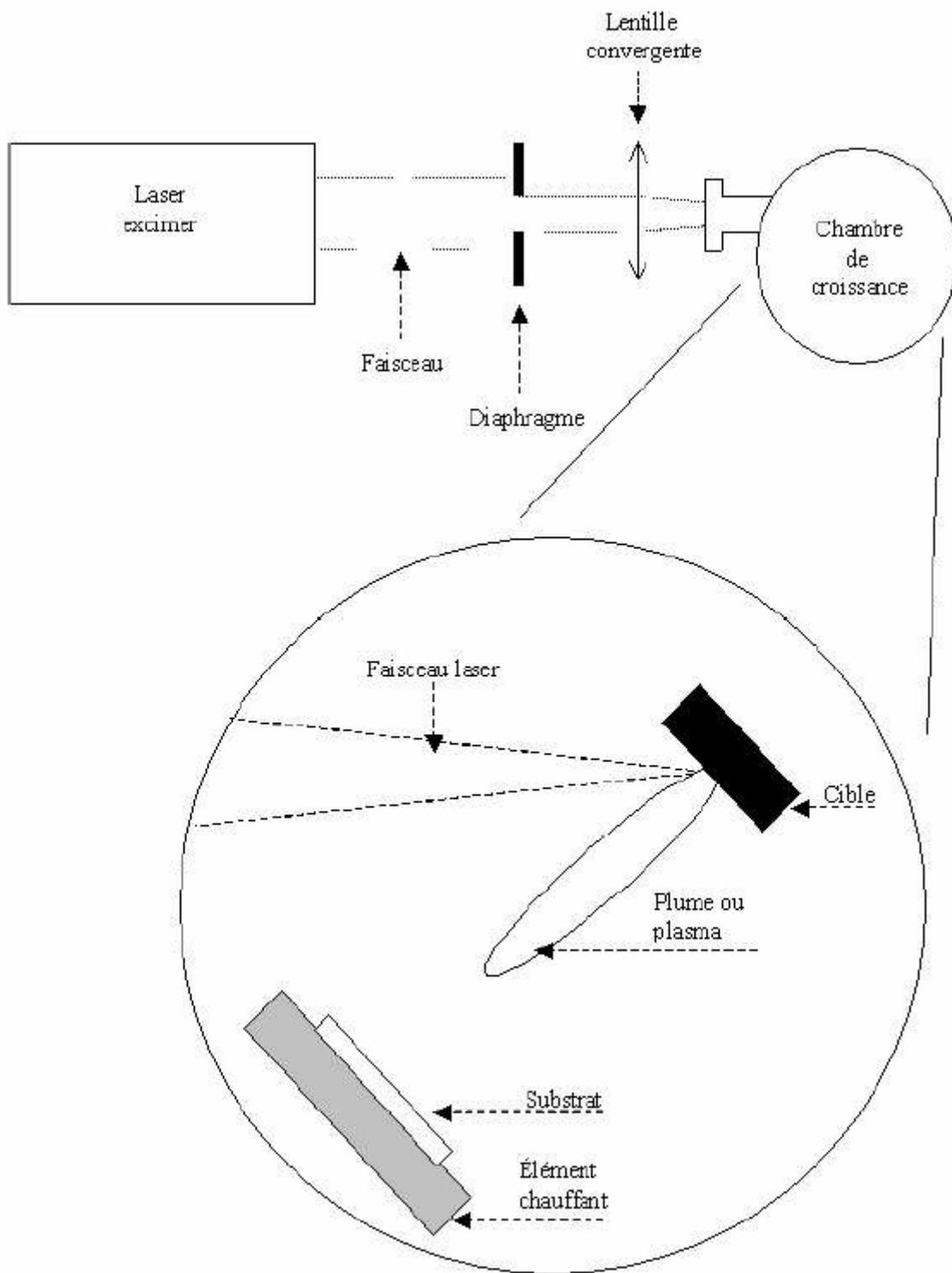


Figure III.6 : Schéma du montage d'ablation laser.

3) – dépôt par CVD :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une technique où un précurseur inorganique ou métallorganique est transporté dans la phase gazeuse dans un réacteur pour se décomposer sur la surface d'un substrat chaud.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [17]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes.

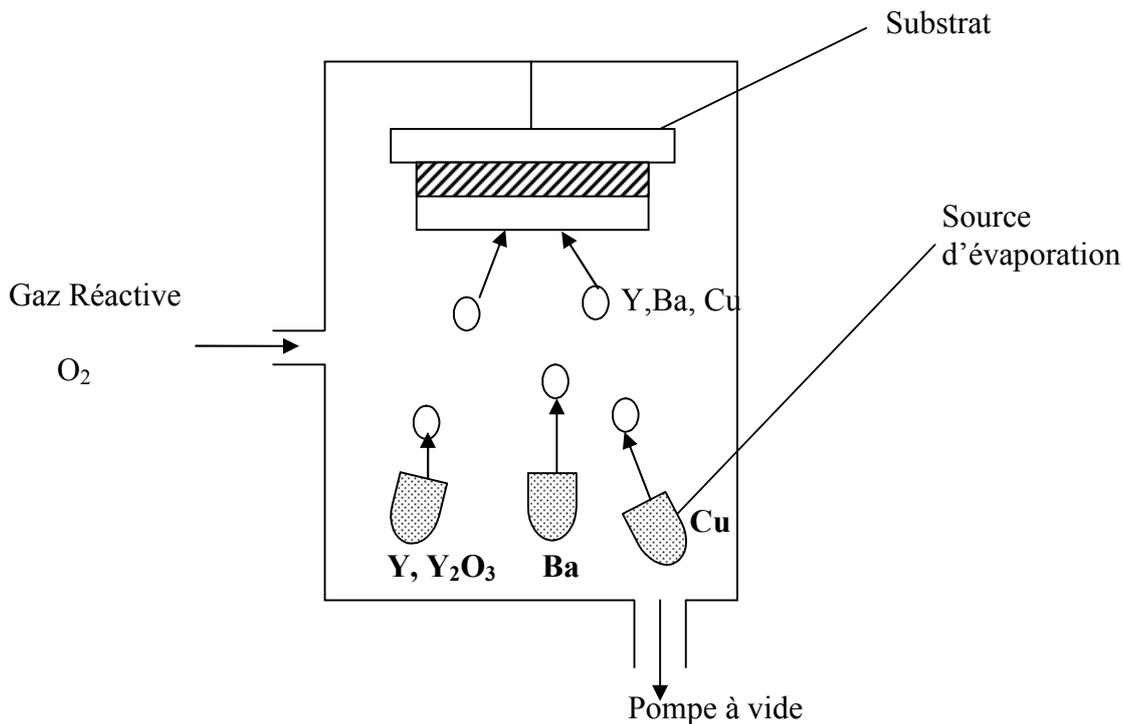


Figure III.7 : principe d'une installation de dépôt par CVD.

Généralement, les précurseurs utilisés pour

la déposition d'YBCO sont des composés métallorganique comme Y ($C_{11}H_{19}O_2$)₃, Ba ($C_{11}H_{19}O_2$)₂ et Cu ($C_{11}H_{19}O_2$)₂

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- Il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.
- On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
- Elle offre la possibilité de réaliser des dépôts d'orientation sélective.

Les inconvénients sont les suivants :

- Les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...),
- Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.
- La température de substrat est élevée, qui induit la présence de phénomène de diffusion mutuel et des réactions chimique au niveau d'interface.

La MOCVD (metal organic CVD) fait intervenir des organométalliques ou des hydrures. L'avantage de cette technique est de pouvoir recouvrir des substrats ayant des formes géométriques complexes. Cette méthode présente cependant des inconvénients qui tendent à devenir rédhibitoires (gaz réactive toxiques ou inflammables)[49].

Essai de comparaison des méthodes :

Plusieurs paramètres entre en jeu quand on cherche la meilleure méthode de dépôt sur un substrat donné. Citons parmi les plus importants le vide requis, le taux de déposition, l'énergie des molécules déposées, celle de contrôler la température du substrat. Cette dernière condition est certainement la plus facile à réaliser. Le tableau 6.1 donne une évaluation des méthodes de dépôt au regard de plusieurs de ces paramètres.

Tableau III.3 : Estimation de quelques paramètres de dépôts pour les méthodes CVD et PVD. UHV signifie ultravide, VC, vide conventionnel [49].

méthode	Energie	Vide	Contrôle Multi élément	Dépôt (nm/s)	Gaz réactifs >10 mbar
AMBE	0.1-100	UHV	Moyen	0.3	Non
ALE	0.1	UHV	Moyen	0.1	Non
CVD	0.1	VC	Moyen	2	Oui
ET	0.1	VC	Difficile	2	Non
IBAD	0.1 – 1000	VC	Difficile	1	Non
IBS	20 – 200	UHV	Difficile	0.01	Non
MBE	0.1	UHV	Moyen	0.3	Non
MOCVD	0.1	UHV	Moyen	1	Oui
PECVD	0.1 – 500	VC	Moyen	2	Oui
PC	1 – 1000	VC	Facile	1	Non
PLD	1 - 1000	VC	facile	1	Oui

La comparaison des propriétés structurales et électriques du film mince supraconducteur YBCO, préparé par plusieurs méthodes de déposition, consiste à tenir compte des mêmes paramètres thermodynamiques de dépositions (température du substrat et pression d'oxygène).

En raison de la prolifération de la littérature, il est difficile de discuter toutes les techniques ci-dessus, leurs modifications, et résultats sur la synthèse et les propriétés des films SHTc préparés par ces techniques. Pour la perfection, des données récentes sur la synthèse et les propriétés des films SHTc déposés par diverses techniques sont récapitulées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : des données sur la synthèse et les propriétés des films SHTc déposé par diverses techniques.

Technique	Substrat	Processus température	T _C (K)	Référence
Pulverization Rf	SRTO		83	[50]
	MgO		80	[51]
Pulverization Dc	SRTO	T _S =700C°	86 – 89	[52]
	MgO		83 - 87	
MBE	MgO	500 – 650C°	84	[53]
		recuit (1h, 1atm)	77	
		+recuit (30min)	82	
	SRTO	700C°	82	[54]
	AlO	700C°	82,2	[55]
PLD	SRTO		90	[56], [57]
	MgO	650 – 750	85	[53]
	YSZ	650 - 700	85	[56]
CVD	SRTO	850	89	[58]
	MgO	750	80	[59]
	YSZ	650	84	[60]

Les films d'YBCO déposé par les deux technique PLD et Pulvérisation présentent des bonnes valeurs des propriétés supraconductrices (T_C, J_C).

Le bas taux de dépôt par pulvérisation a l'inconvénient d'augmenter l'influence de repulvrisation et re-évaporation. Aux températures typiques de déposition d'ordre 800°C le taux d'évaporation de Ba excède par quelques ordres de grandeur les taux d'évaporation du Cu et du Y [61], qui mène à la formation des films déficients en Ba. Re-pulvérisation dû au bombardement négatif d'ion de l'oxygène du film croissant qui mène également à la formation du film non stoechiométrique [62]. Ces processus sont négligeables dans la technique PLD.

L'énergie élevée des atomes " supersoniques " rivant sur la surface de substrat pendant la déposition par PLD aides à la formation des films des surfaces doux orientés selon l'axe C.

La structure cristalline parfaite des films pulvérisés rend excellents pour des applications en monocouche, comme les éléments de micro-onde de jonctions de Josephson passifs de bicristal, etc... L'utilisation de cette technique pour les structures multicouche est limitée à cause de longue période de déposition qui peut mener à forte interdiffusion entre les couches. La technique PLD convient à ces buts bien mieux en raison de son taux de déposition est plus élevé et de la surface douce des domaines orientés du film.

PLD est considéré approprié à une optimisation de processus rapide à l'échelle expérimentale. Les travaux [63] et [64] sur YBCO avec bon qualité supraconductrice montrent le potentiel de cette méthode également pour de grande surface déposition aux taux de 10 – 30 nm/min. l'inconvénient majors de cette technique concernant la vie du laser dans les systèmes de production empêche des gouttelettes de se produisent habituellement dans les tailles de $\sim 0,5 \mu\text{m}$ avec des densités de $\sim 1 \mu\text{m}$ qui se représente les défauts structurales et est particulièrement nuisible pour les circuits multicouche. Une meilleure commande de la fluence de laser menant à un meilleur contrôle de la stoechiométrie de plume de laser est maintenant rapportée comme manière efficace pour éviter la formation de ces particules [65].

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en oeuvre, un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de $1 \mu\text{m}$ nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

Dans la bibliographie, l'ablation laser est présentée comme étant une des meilleures techniques de dépôts de films minces de BST, et c'est celle que nous avons utilisée dans le cadre de notre étude.

CVD offre des possibilités intéressantes des taux de dépôt jusqu' à $1 \text{nm}/\text{min}$ [66], mais le dépôt des films de la haute qualité YBCO a été seulement rapporté pour des taux plus inférieurs, elle

permet d'obtenir l'orientation souhaitable à cause de possibilité d'introduire élément par élément et par conséquent couche par couche [66]. Un problème spécial du dépôt de YBCO est la stabilité suffisante du précurseur de Ba [67, 68 et 69].

Parmi les méthodes de déposition on a constaté que seule les méthodes PLD et de pulvérisation Dc ou Rf permettent la production des films monocristaux de bonne qualité ayant d'excellents paramètres électriques.

Les films pulvérisés ont montré une qualité structurale plus élevée à cause de la faible vitesse de déposition qui favorise la formation d'un film avec une faible densité des défauts. Les temps de déposition suffisamment longs pendant la pulvérisation mènent à la déficience de Ba dans les films développés à températures élevées.

La surface très lisse des films orientée selon c par PLD, résulte probablement de la mobilité élevée des atomes sur la surface de film.

Ces deux méthodes de croissance conduisent à une qualité cristalline remarquable (faible concentration des défauts structuraux) et à une orientation souhaitable.

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [70]. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer (comme c'est le cas avec la technique MOCVD exposée précédemment).

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible.

En conclusion, du point de vue de la croissance épitaxiale, les conditions de croissance pour les films différemment orientés apparaissent comme problème intéressant en soi.

Nous avons détecté plus tôt, que la température et le choix de substrat pendant le dépôt apparaît comme des paramètres les plus important pour contrôle la direction de croissance d'un film.

Ensuite, une brève étude bibliographique des techniques de déposition des couches minces a été présentée, pour en dégager leurs intérêts, leurs inconvénients, ainsi que les moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour déposer les films de YBCO. Cela nous a permis de choisir la technique d'ablation laser pour réaliser les couches minces de YBCO.

Le contexte de cette étude étant dorénavant fixé, le prochain chapitre sera dédié à la présentation détaillée du dispositif expérimental d'ablation laser, ainsi que de celui des divers moyens de caractérisation des couches utilisés tout au long de cette étude.

Deux conditions sont évidemment requises : il faut optimiser les conditions de dépôts pour réaliser des échantillons ayant :

- L'orientation souhaitée exclusivement.
- Une qualité de surface et de film optimale (faible densité de défauts structurale, faible rugosité, peu d'excroissance,....)

IV-1 Procédure de croissance de YBCO :

Les couches minces présentées dans ce travail ont été développées par l'ablation à laser PLD sur les substrats MgO(100), SrTiO₃ (100) et LaAlO (100).

Un laser pulsé (~ 20 ns) à 10 Hz émettant une longueur d'onde dans l'ultraviolet (UV 248 nm) permet d'évaporer les atomes d'une cible de YBCO.

À l'aide d'une lentille convergente, le faisceau du laser est focalisé près de la cible (Fig.III.6) pour obtenir une densité d'énergie de l'ordre de 2 J/cm^2 .

Une fois les liens des atomes de la cible brisés, les atomes sont éjectés perpendiculairement à la surface de la cible en direction d'un substrat de LaAlO₃ ou (MgO, SrTiO₃) d'orientation (100).

Les atomes éjectés de la cible forment un plasma que l'on nomme aussi plume. Les atomes formant le plasma sont adsorbés en partie par le substrat.

La cible (matériau sous forme polycristalline) doit contenir habituellement la stœchiométrie exacte de la structure cristalline de la couche mince recherchée. Ce processus d'ablation est effectué pendant 20 min sous une pression d'O₂ de 140 mTorr pour un dépôt total d'environ 500 nm. Après quoi une pression de 300 Torr d'oxygène est maintenue dans la chambre lors du refroidissement vers l'ambiante pour obtenir la phase orthorhombique

Avant introduction dans l'enceinte de dépôt, chaque substrat (quelle que soit sa nature) est nettoyé suivant une procédure établie et invariable qui permet d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface (graisses, poussières, etc).

Régulièrement, l'état de surface des substrats est observé au microscope optique afin de vérifier l'absence de pollution. Il est à noter que certains substrats présentent des imperfections de surface dues vraisemblablement à des défauts de polissage.

IV-2 Techniques de caractérisation de la couche mince :

Sachant que les paramètres de croissance ne peuvent être contrôlés parfaitement, il est suggéré de vérifier les propriétés de la couche à l'aide de la technique de diffraction électronique sélective SAD obtenait à partir de microscope électronique à transmission (TEM), est particulièrement indiquée pour déterminer l'orientation de microcristaux .

La deuxième technique utilisée dans ce travail pour l'optimisation des couches a été la microscopie électronique à haute résolution. Cette technique est particulièrement intéressante pour évaluer :

- Structure des germes cristallins et précipités dans les premiers stades de leur croissance.
- Etude structurale des défauts : cœurs des dislocations, défauts ponctuels.
- Etude de changements de phase à l'échelle de la maille cristalline.
- Structure des joints de grains.

IV-2-1 Principe d'un Microscopie Electronique à Haute Résolution MEHR :

Lorsque l'illumination est suffisamment cohérente et la lame très mince (objet de phase ou objet faible) pour que seuls peu d'électrons subissent des interactions multiples, les faisceaux transmis et diffractés peuvent interférer. Ils présentent alors un écart de phase de $\approx \pi/2$ entre eux ($\pi/2$ pour une épaisseur nulle) et sont peu intenses. Dans ces conditions, le contraste d'interférence serait pratiquement inobservable. La présence d'aberration sphérique dans la lentille objectif ajoute une différence de phase, décrite par la formule suivante :

$$\Delta\varphi_{C_s} = \frac{2\pi C_s \theta^4}{4\lambda}$$

où C_s coefficient d'aberration sphérique, rayon du disque de confusion dans le plan objet pour une ouverture de 1rd, θ est l'angle de diffraction

L'effet d'une défocalisation Δz (positif dans le sens de propagation des électrons) introduit aussi un déphasage, conformément la formule suivante :

$$\Delta\varphi_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{1}{2} \Delta z \theta^2 \right)$$

L'objectif peut être décrit globalement comme un élément de l'optique présentant une fonction de transfert $T(h)$ telle que l'onde image Ψ_{im} s'exprime par $\Psi_{im}(h) = T(h) \Psi_{OB}(h)$, h étant la fréquence spatiale et $\Psi_{OB}(h)$ l'onde à la face de sortie de l'objet.

La qualité des sources électroniques disponibles ne permet d'obtenir qu'une illumination partiellement cohérente. Dans ces conditions, la fonction de transfert est principalement le produit de trois termes:

$$T(h, z) \approx \exp\{2\pi i \chi(h, z)\} E_s(C_s, h, z) E_t(C_s, h)$$

et

$$\Delta\varphi_C = \theta^4 \text{ et } \Delta\varphi_z = z\theta^2$$

où E_s et E_t sont des termes "enveloppes" qui traduisent l'atténuation de l'onde sous l'effet de la cohérence partielle sur le plan spatial (étendue de la source) et temporel (pertes d'énergie, instabilités du courant d'objectif et de la tension d'accélération). Le terme χ traduit la compétition entre les déphasages.

Les fonctions $\exp\{2\pi i \chi(h, z)\}$, $\Delta\varphi_C = \theta^4$ et $\Delta\varphi_z = z\theta^2$ présente un comportement oscillatoire rapide avec h . La figure IV.1 représente la partie imaginaire de cette fonction pour quatre défocalisations particulières où $z = z_n = [C_s \lambda (8n + 3) / 2]^{1/2}$ avec $n=0, 1, 2, 3$. Pour ces défocalisations, la fonction présente une bande passante plus ou moins large d'amplitude constante. Pour $n=0$, cette bande s'étend de l'origine à la "limite de Scherzer" et représente l'espace des fréquences spatiales pour lesquelles l'image peut être interprétée relativement facilement. La limite de Scherzer est souvent considérée comme le pouvoir séparateur du microscope (appelé aussi parfois limite de résolution "ponctuelle" $\approx 1.6 \cdot 3\text{\AA}$).

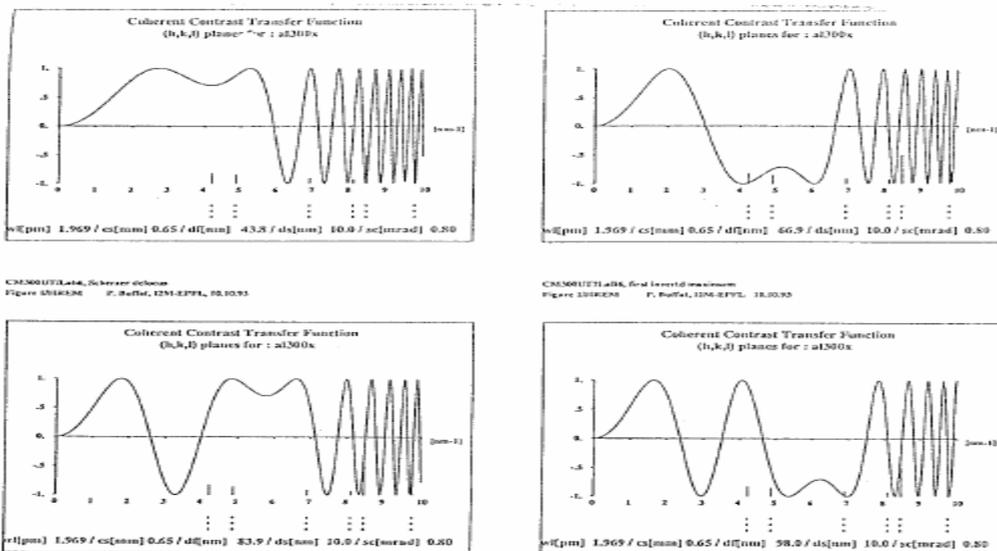


Figure IV.1: Fonction de transfert de contraste cohérente pour $n=0$ (Scherzer), 1, 2, 3 (de gauche à droite et de haut en bas). Pour ces valeurs bien choisies de la défocalisation, cette fonction possède une "bande passante où la phase reste relativement constante et où le sinus conserve son signe. Les petits jalons verticaux représentent la position (en fréquences spatiales $1/d$) des distances réticulaires de l'or. Ces fonctions montrent qu'il serait possible d'obtenir des images de bonnes qualités jusqu'aux plans (220), soit $\approx 7\text{nm}^{-1} \approx 1/1.4\text{\AA}$ au moins pour $n=0$. Pour $n=1$, la phase du faisceau (220) est inversée par rapport aux (111) et (200) ce qui conduirait à des images moins intuitives. Avec $n=2$, les (111) et (220) seraient fortement atténués. Simulation pour un instrument de 300 kV, λ =longueur d'onde 1.97 pm, C_s =aberration sphérique, df = sous-focalisation, ds ="defocus spread" dû aux instabilités et pertes d'énergie exprimé en variation de la longueur focale, sc =semi-convergence angle = demi-ouverture de l'illumination.

Cependant l'interprétation des images se heurte à la nécessité de procéder par comparaison avec des images simulées sur la base de modèles dont la précision dépend de façon critique de la

connaissance des paramètres de l'optique (C_s , défocalisation) et de l'épaisseur exacte de la plage observée.

Ces images simulées permettent de déterminer les positions des atomes dans les cristaux ce qui concerne la distribution de l'intensité dans l'image expérimentale.

IV-2-2 L'image de HREM d'une couche mince d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$:

L'interprétation de contraste dans les images de HREM de la structure pérovskite déficientes en oxygène est basée sur la détermination des projections [100] et [001] dans l'image de phase orthorhombique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$.

Ces deux projections diffèrent seulement dans l'orientation des groupes planaires (carrée) CuO_4 .

Les projections (100), l'ordre de l'oxygène et cuivre le long de l'axe b sont schématisés sur la figure IV.3.a).

Les projections selon (010) donne l'ordre représenté sur la figure IV.3.b

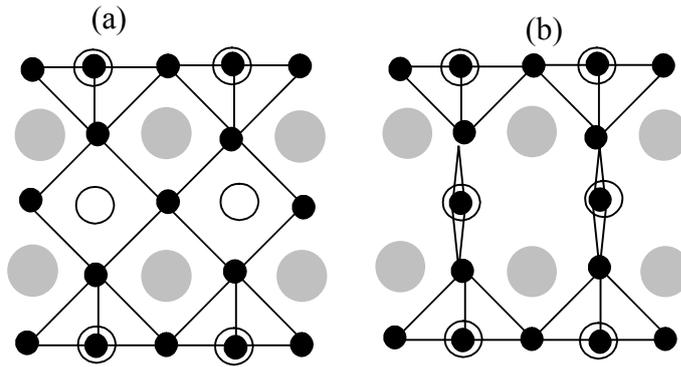


Figure IV.2 : structure idéal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ selon les projections (a)[100] et (b) [010]

Les imperfections dans la couche:

La déviation de l'ordre parfait des ions est le caractère commun dans les structures des couches supraconductrices et dépendent du traitement thermique. On distingue trois types des défauts:

1. *Microdomaines*: la figure IV.3 représente un petit domaine (largeur de 20 à 40 Å) de l'ordre structural différent par rapport à l'ordre de structure de la couche. Le contraste et les distances interatomiques suggèrent l'existence d'un microdomaine du BaO.

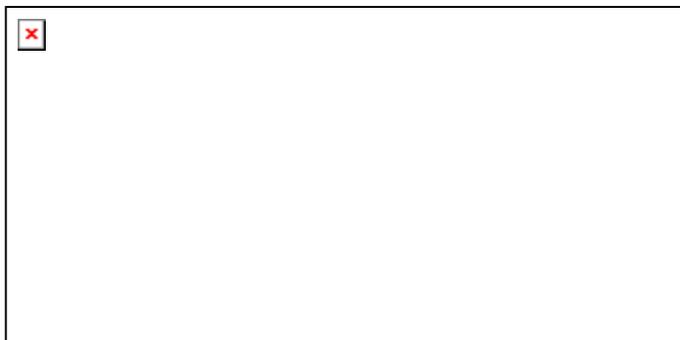


figure IV.3 : un microdomaine du BaO.

2. *Non-stœchiométrie d'oxygène* : on observe clairement sur la figure IV.4 une variation de la distance entre les deux rangées. Ce type de défaut – plan - peut être dû à l'insertion d'un plan supplémentaire du CuO_2 à cause de la présence des atomes d'oxygène additionnels. Cet excès d'oxygène implique l'existence des régions $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ où les atomes de Cu(II) ont la tendance de prendre la coordination pyramidale et octaédrale. Cependant, cet excès local de l'oxygène implique l'apparence des échantillons ayant la teneur 6.85 à 7. Donc la composition locale de cette tranche peut être constituée par la formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

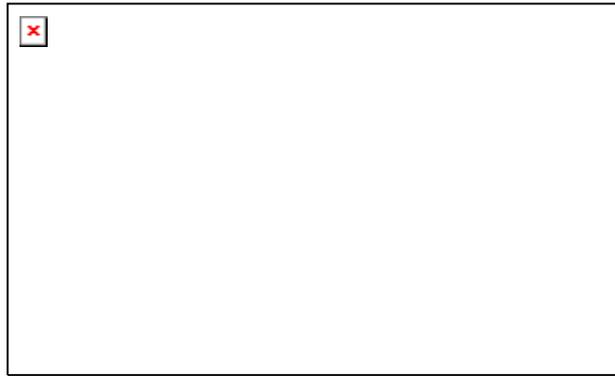


Figure IV.4 : image de MEHR d'un défaut montre l'existence des plans additionnels de CuO .

3. *Désordre des cations* : comme il est indiqué sur la figure IV.5.a, l'origine de ce type de défaut est l'inversion d'une couche de Baryum par une autre de Yttrium autour du plan de défaut, où la deuxième couche de Baryum reste inchangée (comme illustré sur le figure IV.5.b).

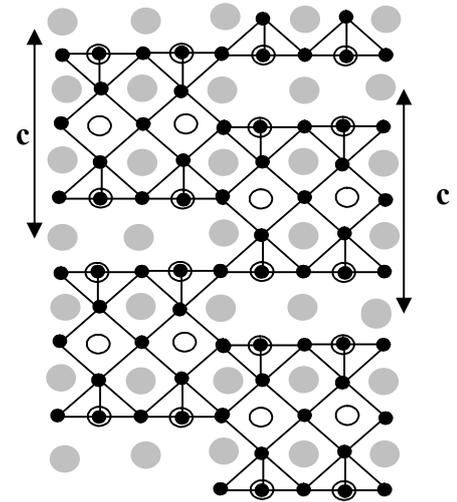
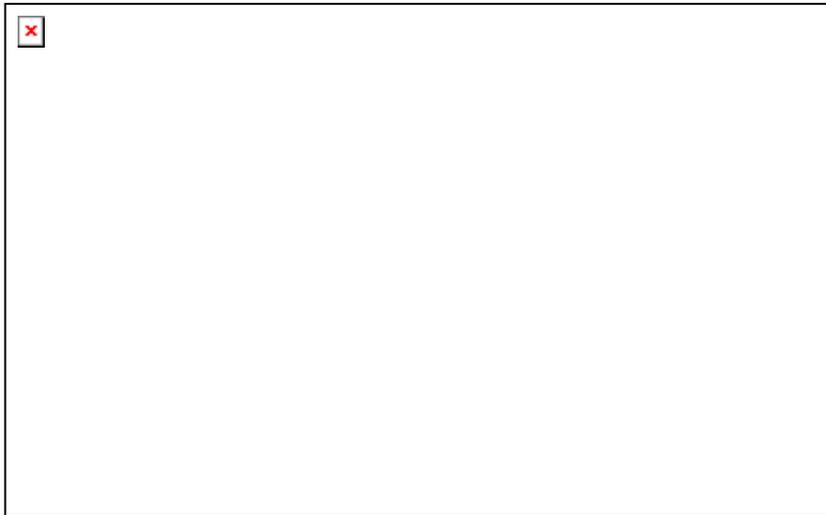


Figure IV.5 (a) image de MEHR d'un défaut due par l'inversion de plan de Barium et un couche d'Yttrium.
 (b) schéma idéal de ce type de défaut.

IV-3 Relation d'orientation :

1- YBCO/MgO :

Sur le diagramme de diffraction d'interface de YBCO /MgO présente par la figure IV.7, on peut impliquer un rapport d'orientation épitaxial entre le film d'YBCO et le substrat MgO. les directions [100] dans le MgO sont parallèles aux directions [100] du YBCO tandis que {100} les plans du film et du substrat sont parallèles:

$$100_{\text{YBCO}} // 100_{\text{MgO}} \quad (9,1)$$

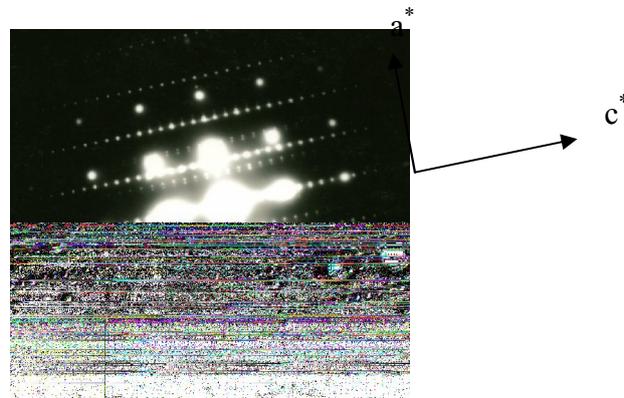


Figure IV.6 : diagramme de diffraction d'un secteur sélectionné pour déterminer les relations d'orientation entre l'YBCO et MgO.

Selon les conditions de croissance de YBCO les couches minces peuvent se développer avec différentes relations épitaxiales relatifs à (100) MgO [70-77]. La relation d'orientation épitaxial le plus commun observé est YBCO [001]//MgO[001] et [110]YBCO // [110]MgO, désigné sous le nom du cube-sur-cube ou 0° d'orientations. Un autre type de relation d'orientation souvent vu est YBCO [001] [1 MgO[001] et YBCO [100]// [110] MgO où la maille élémentaire de YBCO est tourné environ de ° 45 relativement au mode de croissance de cube-sur-cube. Ce deuxième type d'orientation désigner sous le nom d'orientation 45 °.

En particulier, la réduction de T_s par 100 C° change la direction de croissance, de l'axe c à l'axe a .
 décalage du mode de croissance selon l'axe a à des valeurs basse sur des substrats avec moins de valeur de désaccord des réseaux pour MgO ou de Zr(Y)Oz a été également noté avant dans les travaux [77].

2-YBCO/SrTiO₃ :

Les substrats de structure pérovskite (SrTiO₃.LaAlO₃), ayant la structure cristalline d'YBCO et le faible désaccord des paramètres de deux réseaux, contribuent à la croissance épitaxiale des films d'YBCO avec d'excellentes propriétés supraconductrices.

le diagramme de diffraction montre une superposition de l'axe des zones $\langle 100 \rangle$ pour le volume SrTiO₃ et le film d'YBCO, indiquant que les directions $[100]$ sont parallèles dans les deux cristaux. Une analyse plus détaillée a prouvé que les taches (200) de diffraction de STO coïncident avec les taches (200) de YBCO voir figure IV.7. En raison du petit désaccord de réseau de $f=+1.43\%$ entre le film et le SrTiO₃ la séparation des taches de diffraction n'était pas résoluble dans l'expérience. Cette coïncidence prouve que les plans $\{100\}$ en film sont parallèles aux surfaces (100) du substrat, reflétant un rapport d'orientation de cube-on-cube, qui peut être décrit comme :

$$(100)[100]_{\text{film}} // (100)[100]_{\text{STO}} \quad (7,1)$$

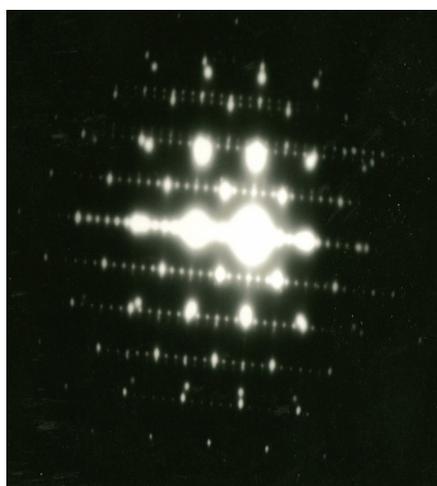


Figure IV.7 : diagramme de diffraction d'un secteur sélectionné pour déterminer les relations d'orientation entre le film YBCO et le substrat SrTiO₃.

Les paramètres de réseau de STO et de YBCO ne sont pas parfaitement proportionnés. Sous la forme orthorhombique, la projection de la maille de YBCO sur les plans (001) est un rectangle avec les côtés qui diffèrent par 2%. Le désaccord des paramètres des réseaux de STO et YBCO est de $\approx 2\%$, tandis qu'il a un désaccord très petite avec b . Dans la croissance de (001) YBCO sur (100) STO, le film de YBCO doit s'arranger du son réseau rectangulaire sur le réseau carré du substrat. Ainsi, la maille de YBCO subit une rotation de 0.5° autour des directions [001], afin de maintenir la direction [110] alignée avec la direction [110] ou de [110] du substrat [78]. Dans le travail [79], certains des auteurs ont montré que la maille de YBCO est tournée autour de la direction [001] également en films (110) développés sur substrats (110) de STO.

Pour les surfaces lisse (coupe parfaite) de SrTiO_3 ou LaAlO_3 on obtient les relations d'orientation suivantes :

$$[001]_{\text{YBCO}} // [100]_{\text{sub.}}$$

$$[100]_{\text{YBCO}} // [100]_{\text{sub.}}$$

$$[110]_{\text{YBCO}} // [110]_{\text{sub.}}$$

$$[103]_{\text{YBCO}} // [110]_{\text{sub.}}$$

En règle générale, durant la déposition où les conditions de basse température de substrat, de haute pression d'oxygène et du haut taux de déposition sont maintenues, les couches du film favorisées d'alignées selon l'axe c [80-86]. Des conditions opposées sont obtenus pour la croissance optimale de (001) et (103) d'YBCO [87,81,88,89].

Donc, La direction de croissance dépend également de l'orientation de substrat. Sur SrTiO_3 (110) Les films de 1-2-3 se croit également d'orientation (110) indépendamment de T_s [90].

Le travail de [90] pour des valeurs optimisées de la température de substrat, la T_T pour la transition d'orientation de l'axe a ou b à l'axe c dépend de désaccord de paramètre des réseaux. Leurs résultats sont récapitulés dans fig. IV.8 avec une variation de désaccord de 0,2 à 9%. A été montré que la température de substrat pendant le dépôt apparaît comme paramètre le plus important commandant la direction de croissance d'un film par la technique de pulvérisation [90].

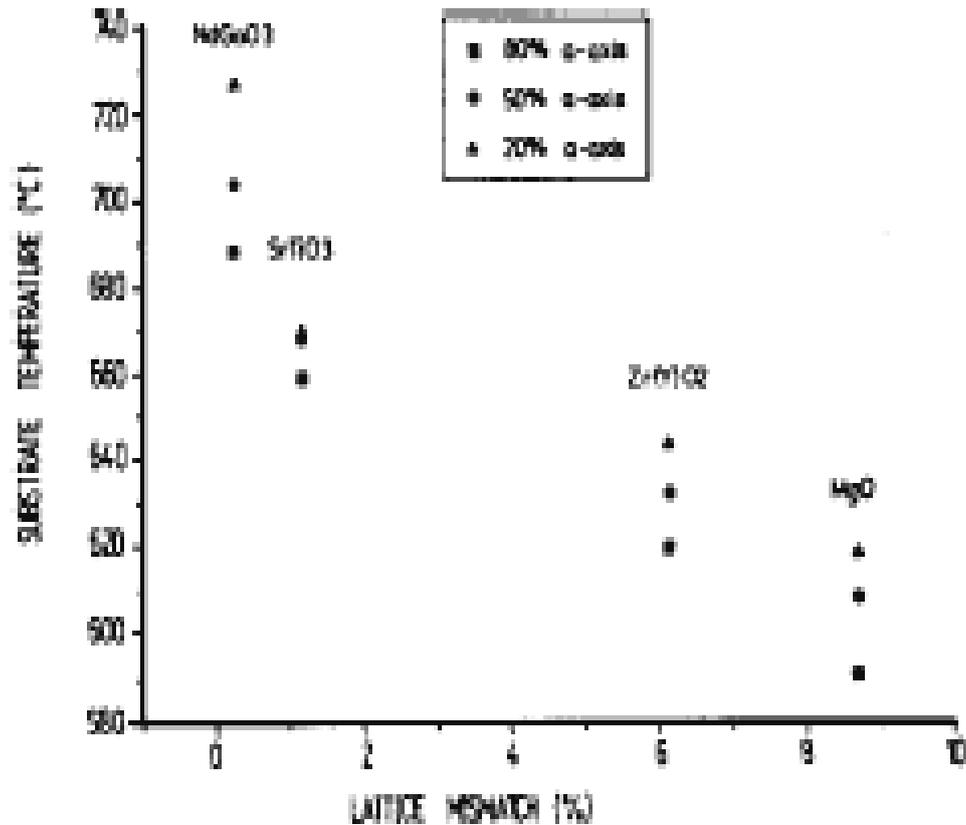


Figure IV.8: les valeurs estimées des températures du substrat pour la transition de l'orientation du film déposée.

Lorsque la symétrie du plan extérieur (100) de substrat est détruite par l'introduction d'une coupe vicinale, l'alignement de l'axe c de YBCO avec la normale de la surface reste inéchangeable tant que l'angle est $\alpha < 45^\circ$ [91] où :

$$\text{tg}\alpha = h/w$$

h et w sont la hauteur et la largeur de la marche.

La figure IV.10 montre la croissance d'YBCO sur une surface vicinale de substrat pérovskite où α est petit. On voit que la normale \mathbf{n} sur la surface horizontale de la marche est parallèle à la direction cristallographique du substrat, tandis que la normale \mathbf{n}' sur la surface macroscopique du substrat est tournée suivant un angle α par rapport à la normale \mathbf{n} .

Pour une bonne croissance épitaxiale YBCO le choix des substrats est à relativement important, car il doit être compatible structurellement et chimiquement avec le matériau du supraconducteur.

La coupe cristalline de la surface du substrat affecte l'orientation et la structure des films déposés.

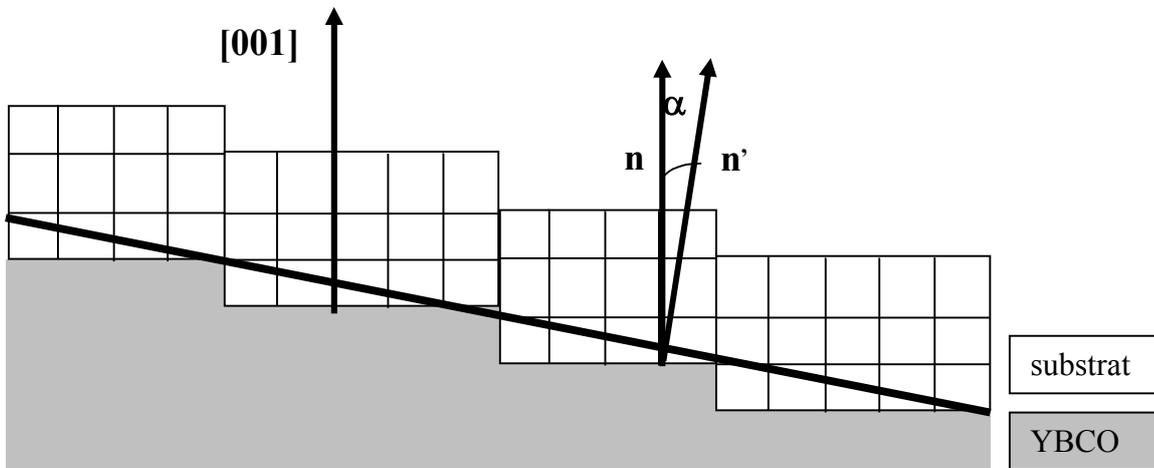


figure IV.9 : La croissance d'une couche mince d'YBCO sur une surface vicinale.

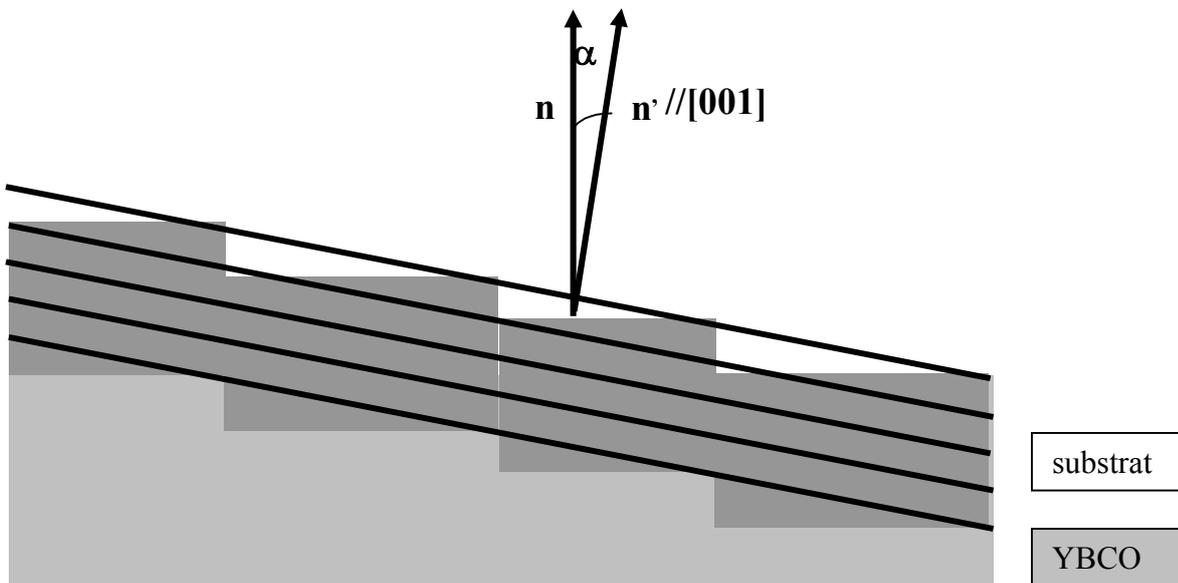


Figure IV.10 : croissance d'une couche mince d'YBCO sur une surface vicinale du substrat avec un désaccord trop élevée.

Le mode de croissance d'YBCO sur le substrat pérovskite, caractérisé par la direction [001] parallèle à la normale \mathbf{n} , est énergétiquement favorable à cause du faible désaccord entre les paramètres des deux réseaux. Dans le cas du substrat MgO, où le désaccord des paramètres est trop élevé, l'axe c de la couche d'YBCO préfère s'aligner avec la normale \mathbf{n}' à la surface macroscopique du substrat [91] voir la figure IV.10.

Lorsque $\alpha > 45^\circ$ on trouve une situation semblable à celle illustrée sur la figure IV.11 avec deux joints de grain symétrique 90° aux bords de la marche.

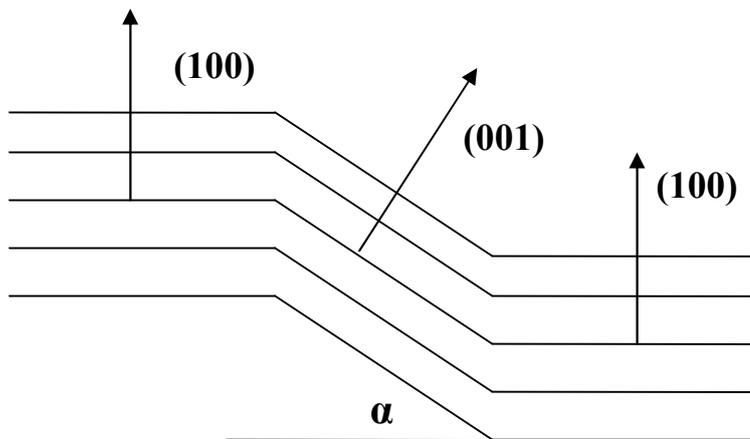


Figure IV.11 : croissance d'une couche mince d'YBCO en deux joint de grains aux bord de la marche.

IV-4 Microstructure de l'interface:

L'étude quantitative des images de HREM exige la simulation sur ordinateur.

La configuration atomique est obtenue si les images expérimentales sont identiques à l'image simulée pour les modèles atomistiques spécifiques.

L'analyse exige la connaissance de la valeur focalisante exacte et de l'épaisseur de la couche déposée. ces valeurs doivent être déterminées dans une première étape.

la détermination de l'épaisseur de film est précisée si les images observées du substrat et de film sont comparées aux tableaux des images calculées des réseaux pour des épaisseurs et des valeurs variables de focalisation.

Pour les images simulées il est également possible de déterminer les positions des atomes dans les deux cristaux en ce qui concerne la distribution d'intensité dans l'image expérimentale.

L'étape suivante est d'identifier l'état de translation des deux cristaux de l'un à l'autre. Un tel état de translation existe seulement dans les secteurs où les deux cristaux s'accroissent [92].

1- Système YBCO/MgO :

L'image de HRME de cette interface montre une interface abrupte, aucune couche supplémentaire, donc la couche initiale de Ba peut être incorporée complètement dans les couches suivantes d'YBCO pendant les processus de déposition. En plus, la composition élémentaire et la distribution spatiale près des régions d'interface sont différentes dans les échantillons préparés par plusieurs méthodes de déposition comme CVD ou POMBE où la température du substrat est très élevée qui donne une couche intermédiaire constituée par Ba, Mg et O avec une concentration relativement très faible d'Yttrium et de cuivre. La formule moléculaire de cette couche se présente sous forme de $Ba_xMg_{1-x}O$. Il est évident que la formation de cette couche est causée par la diffusion de Ba à partir de la couche déposée vers le substrat [92],[93].

La distance interplan atomique $d=11.7^\circ$ est très claire correspond aux plans (001). Les régions d'interface semi cohérente et incohérente sont alternées sur la surface (100) de MgO à cause du large désaccord des paramètres entre YBCO et MgO $f=-1.479$.

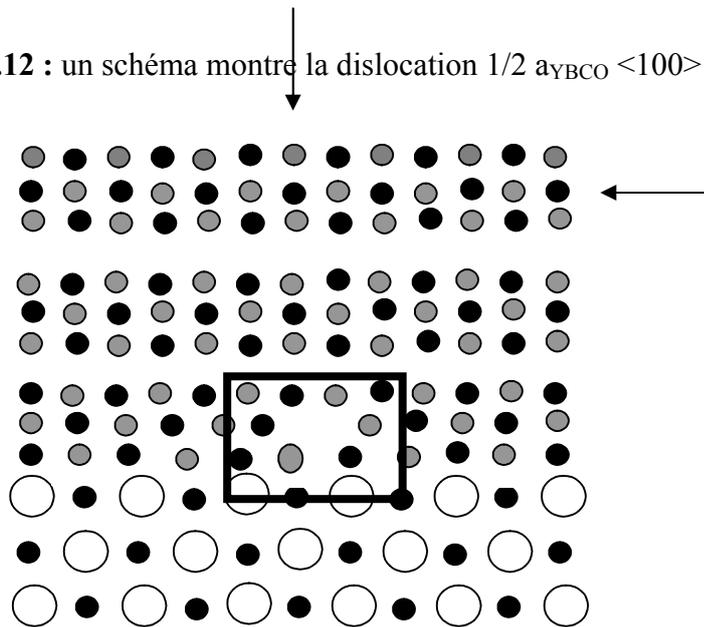
Les traits périodiques à l'interface indiqués par des flèches montrent la formation des dislocations d'accommodations de type vis, qui relient les quatre plans [200] de MgO avec les

trois plans [100] d'YBCO. Entre les plans insérés la structure d'interface est semicohérente. La distance entre deux dislocations est d'environ 20\AA .

La courbure des plans de réseau est observable jusqu' à dix plans {200} loin de la position de cœur de dislocation.

le circuit de Burgers autour d'un coeur de dislocation de désaccord sur la figure 4 donne un composant de vecteur de Burgers $b = 1/2 a_{\text{YBCO}} \langle 100 \rangle$.

Figure IV.12 : un schéma montre la dislocation $1/2 a_{\text{YBCO}} \langle 100 \rangle$ dans le film YBCO .



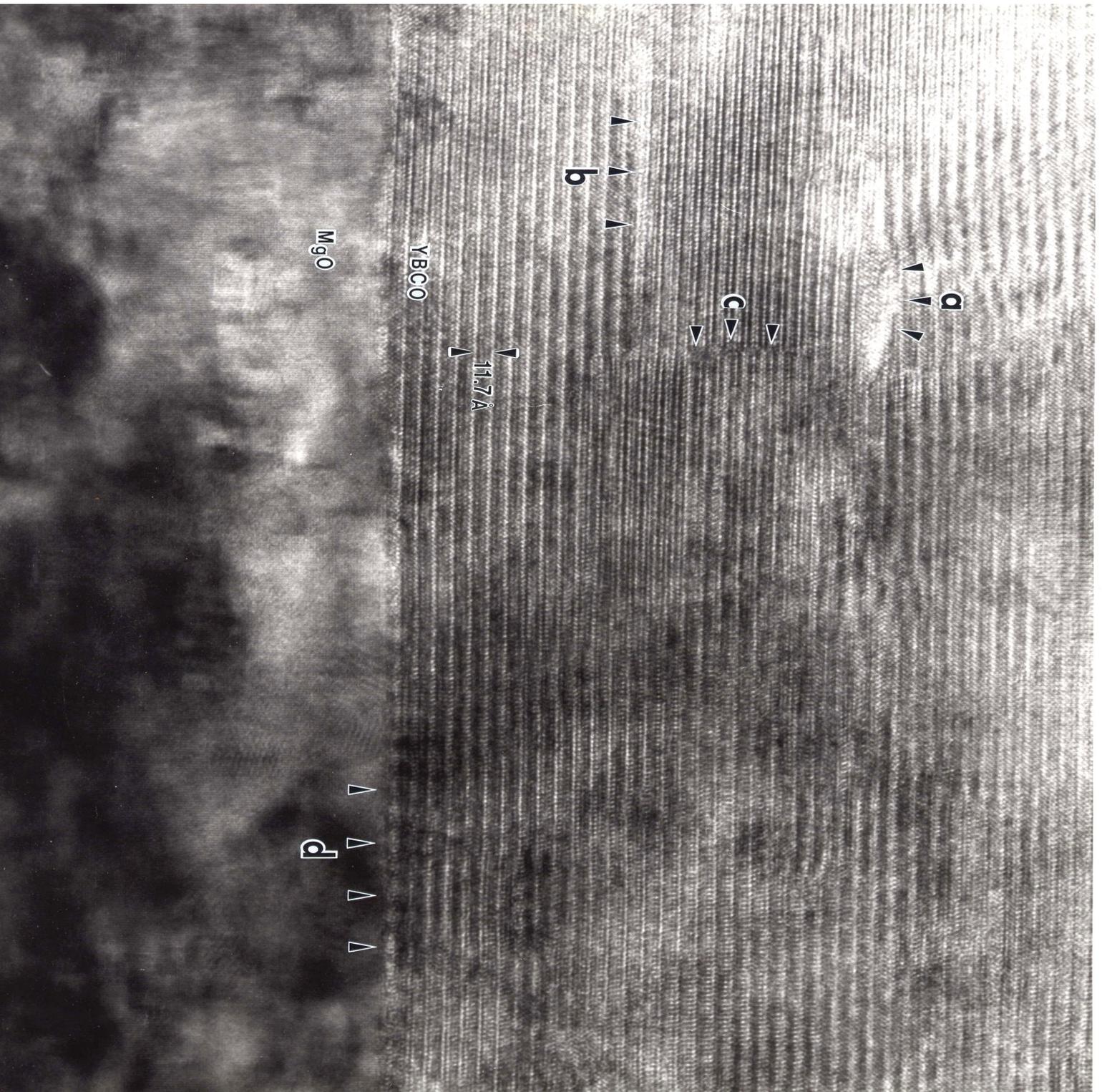


Figure IV.13 : Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/MgO(001) .

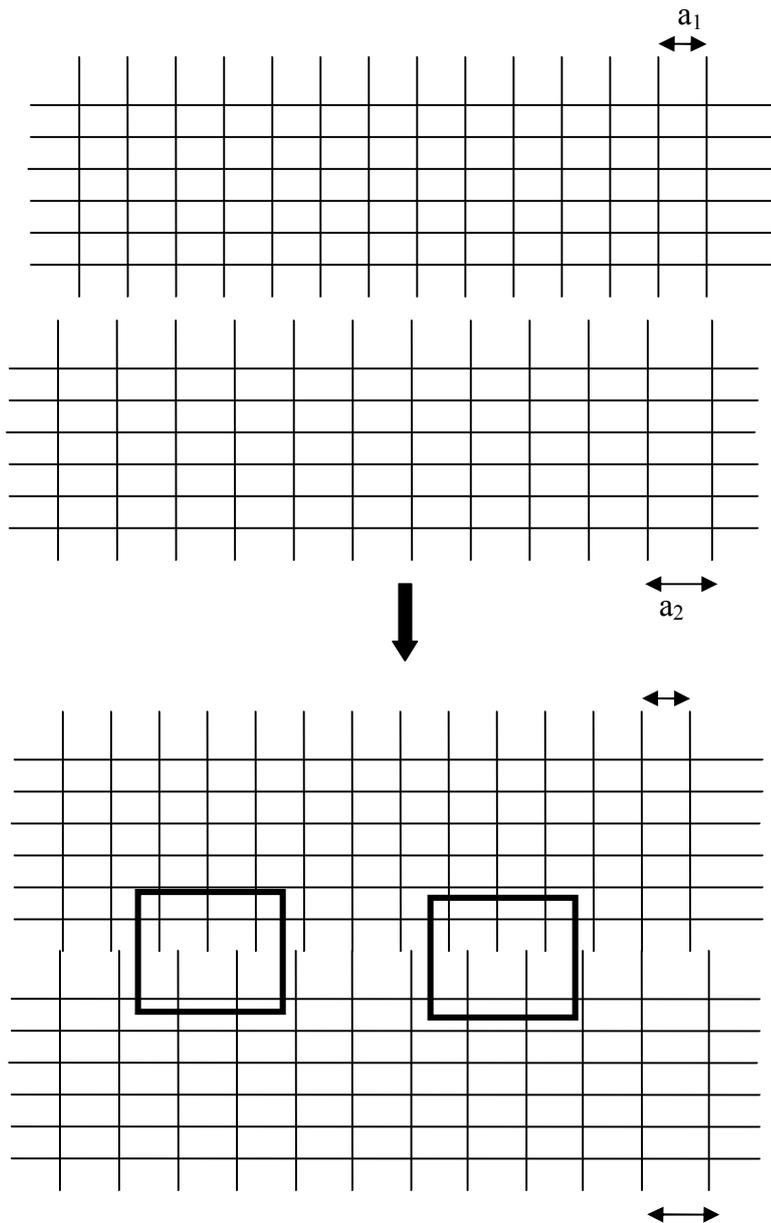


Figure IV.14 : Les distances entre les plans de réseau de deux matériaux différents sont mal accordées. Le désaccord est adapté par des dislocations d'accommodation localisées dans le film (dans les carrés). Dans les régions de bon assortiment atomique entre les défauts un seul état de translation est obtenu entre les deux réseaux qui peut être présenté par un vecteur \mathbf{T} .

2- Système YBCO/SrTiO₃ :

On remarque sur la micrographie de HRME figure IV.16 des joints des grains dans la couche de SrTiO <100> obtenus par PLD sur un substrat monocristallin de Al₂O₃ [100]. La cristallographie du système SrTiO/Al₂O₃ provoque la croissance de SrTiO sous une structure polycristalline de deux variantes dont les orientations différentes de 90°, à cause de grande désaccord -3% de deux réseaux STO (a=3.905Å) et Al₂O₃ (a=b=4.763Å).

Le substrat bi-cristallin SrTiO₃ (STO) constitué de deux joints de grains symétriques et asymétriques de même désorientation 22,6° appelée aussi $\Sigma 13$ voir figure IV.15 a et b., montraient une variation de la composante tilt autour de l'axe de zone principal [100]. Quand ces deux variantes s'accrochent selon les plans (100) et (110), des distances interatomiques diffèrent par un facteur se trouvant en regard. Ces écarts peuvent entraîner des changements de conditions de dépôt du film. En effet, les deux parties du substrat ne présentent pas les mêmes inclinaisons de la surface.

La figure montre la présence de précipités et/ou ségrégation aux joints de grains. Différents types d'analyses chimiques (EDX et EELS) peuvent déterminer la nature chimique et structurale des ségrégations et précipités présents aux joints de grains.

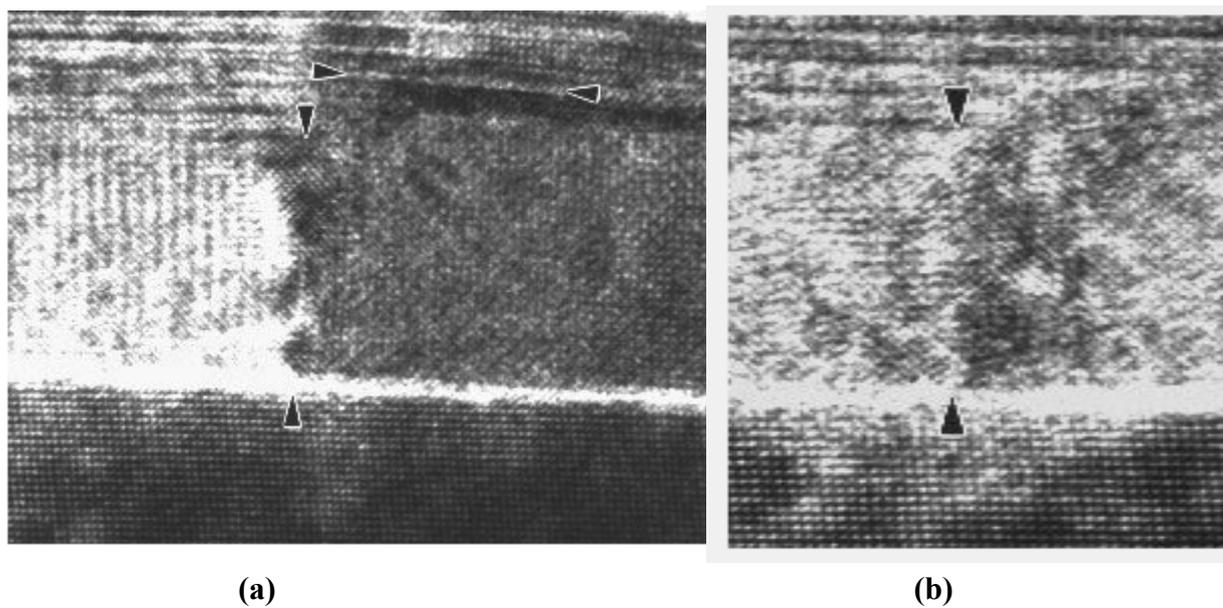
L'interface YBCO/STO où l'accord des paramètres de deux réseaux est 1.43%, la structure montre une grande rugosité à cause de la structure vicinale de la surface du substrat (absence d'un traitement). La figure montre une courbure forte dans le réseau de YBCO près de l'interface SrTiO₃ précisément près du joint de grains non symétrique et a amélioré la microstructure de film à des grandes distances du 10 plans (~ 117Å).

Les travaux [94,95] montrent que le joint de grains affecte l'épitaxie en tant que zone de compétition entre les îlots de croissance de largeur 200 nm qui crée une désorientation supplémentaire. Sont trouvées aussi dans le cas de films élaborés par ablation laser, la croissance conduit à une oscillation, ou un facettage, dans le volume du film, du plan du joint de grain autour de l'orientation [001]. Ce facettage est lié au mode de croissance et à la géométrie des îlots qui présentent les facettes (100) et (110) des îlots.

Les observations en microscopie en transmission associées à celles en microscopie à force atomique ont permis de comprendre les différentes étapes de la croissance lors de l'épitaxie. :

a) Formation de nuclei puis croissance de ceux-ci. On observe des facettes privilégiées de ces nuclei selon la direction de croissance ;

b) Recouvrement du film et compétition entre îlots au niveau de l'interface : il y a formation d'une zone transitoire. La croissance est plus forte que l'épitaxie ;



Figure

IV.15 : les joints de grains dans le substrat SrTiO_3 de type (a) asymétrique et (b) symétrique.

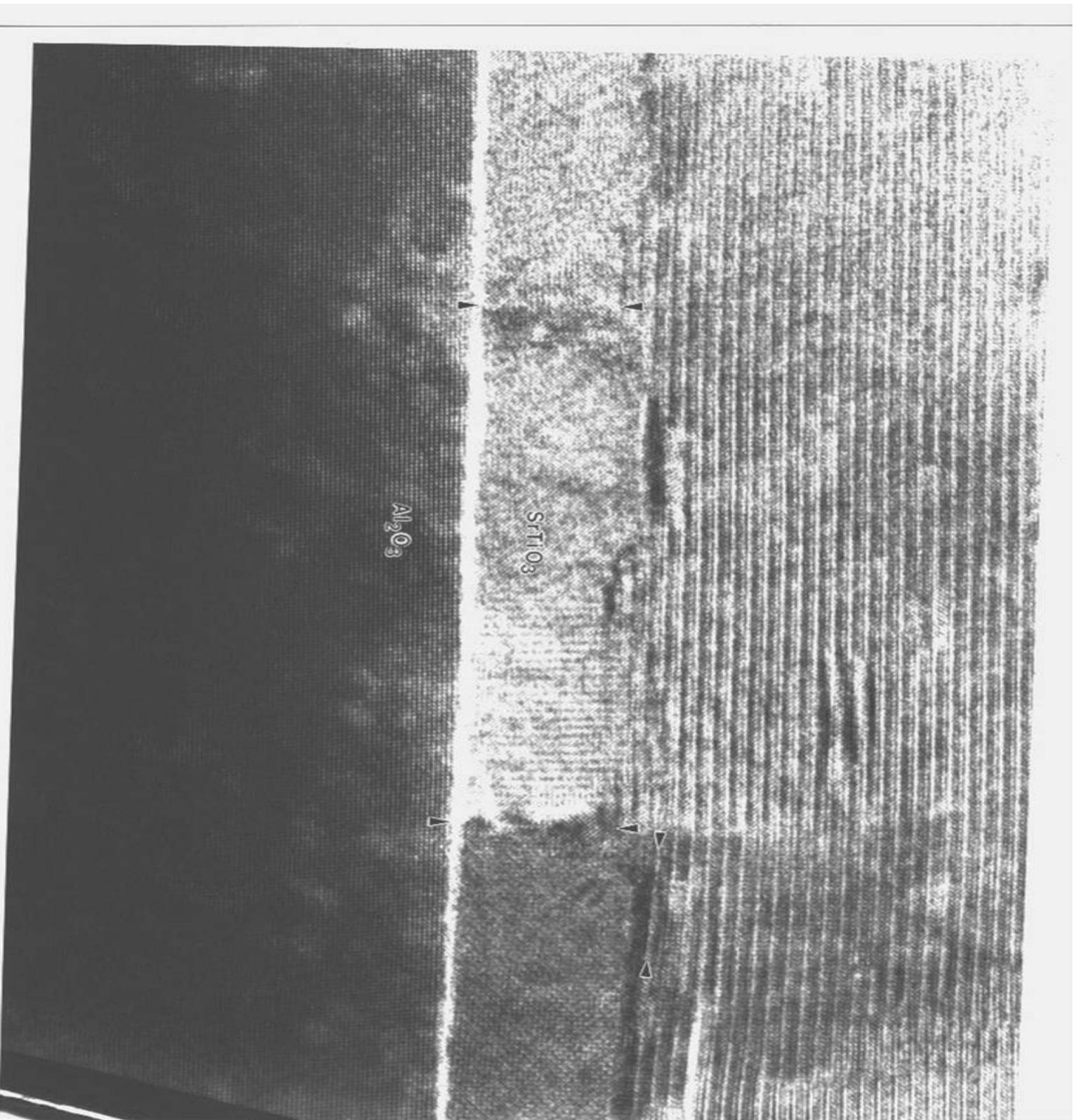


Figure IV.16 : Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/SrTiO₃ (001) .

3- Système YBCO/LaAlO₃ :

Les films minces d'YBCO 1-2-3 déposés sur des substrats de LaAlO₃ par ablation laser pulsée (PLD). L'intérêt du LaAlO₃ pour le dépôt d'YBaCuO est son parfait accord de maille avec ce matériau. D'un point de vue électromagnétique, ce substrat présente une constante diélectrique élevée ($\epsilon=23,6$) ce qui permet de concevoir des circuits hyperfréquences de très petites tailles.

L'image de MEHR (figure) montre une interface douce à cause de bon accord des deux réseaux $\sim 1\%$ et montre aussi une phase précipité de nature chimique différente de celle de film.

Cependant à la température optimum de dépôt pour la croissance des films d'YBCO les réactions fortes se produisent à l'interface entre le saphir et le film 1-2-3. Ces réactions peuvent être évitées par l'utilisation des couches épitaxiales tomponne .

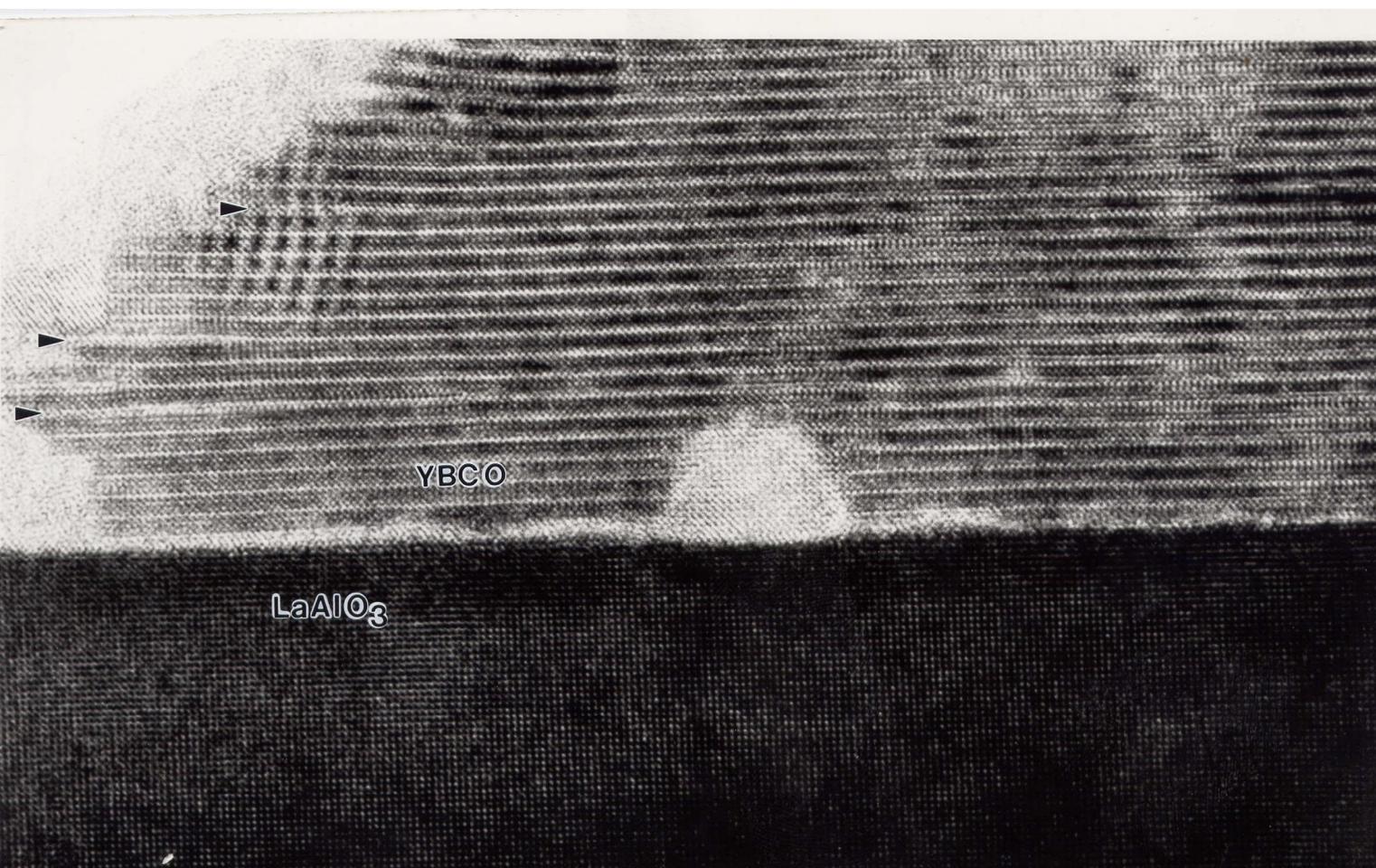


Figure IV.17 : Section transverse en METHR d'un échantillon d'YBCO/LaAlO₃.

IV-5 Discussion :

à partir d'analyses quantitatives de la rugosité et de la mosaïcité des films, que les modes de croissance des films de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ orientés selon la direction [001], sur les substrats SrTiO_3 et MgO , ne sont pas identiques. Le premier substrat conduit à un mode de croissance de type 2D-3D avec une épaisseur critique entre 15 et 30 nm, et le deuxième à un mode en îlots 3D. Les films YBaCuO déposés sur substrat de SrTiO_3 montrent la formation de nombreuses interfaces entre les îlots [96, 97,98].

Des observations, concernant la texture, sont cohérentes avec celles de Norton et al.

[99,100] qui ont étudié la nucléation/croissance à deux températures de substrat T , estimées à 680 et 730 °C (pour des températures de four de 730 et 780 °C respectivement). Ces auteurs ont mis en évidence une croissance sur dislocations vis à $T=680^\circ\text{C}$ et une croissance en îlots sans dislocations vis à $T=730^\circ\text{C}$, différence de comportement qu'ils attribuent à des variations de la mobilité des espèces en surface en fonction de la température.

En accord avec ces observations, les résultats présentés ici peuvent être interprétés comme suit dans la gamme de températures 750-780°C, la mobilité est faible, les premiers îlots croissent latéralement et se rejoignent pour former une couche pratiquement sans défaut. La contrainte engendrée par le désaccord de maille entre le substrat et la première couche est alors maximale et se relaxe ultérieurement par la création de dislocations vis. Les Emergences de ces dislocations sont des sites privilégiés de nucléation et la croissance s'organise autour de ces zones sous forme de spirales. A plus haute température, la mobilité est élevée, les îlots croissent latéralement mais aussi verticalement, indépendamment les uns des autres, et accumulent des défauts structuraux, dont des fautes d'empilement observées en MET, qui relaxent la contrainte à l'interface. La rugosité est alors beaucoup plus élevée que dans le cas du régime de croissance sur dislocations vis. Cependant, cette interprétation ne rend pas compte de la présence d'îlots à plus basse température.

Cependant, lors du dépôt de YBCO par ablation laser sur un substrat de type MgO monocristallin plusieurs contraintes entrent en jeu. Premièrement, le désaccord de mailles entre le substrat et les premières couches du film (entre 9 et 10 % pour le MgO) entraîne une contrainte en tension du film à l'interface car la maille de YBCO (3,965 Å) est plus petite que celle du MgO ($a = 4,211 \text{ \AA}$).

Dans la croissance de YBCO, le substrat cubique de MgO impose sa symétrie aux couches adjacentes d'YBCO (jusqu'à 500 Å) c'est à dire ayant une compression dans le plan (110). En effet, la couche

soumise à des contraintes s'est avérée indispensable pour avoir le paramètre de réseau de $a=3.8489\text{\AA}$ et $b=3.8488\text{\AA}$ (comparé à $a=3.823\text{\AA}$, et à $b=3.887\text{\AA}$ pour une structure indéformable).

Deuxièmement, la température de dépôt par PLD de ce matériau est supérieure à 600°C et comme le coefficient de dilatation thermique de YBCO est inférieur à celui de MgO (voir Tab III.1), lors du refroidissement, des contraintes en compression vont apparaître. Le schéma des contraintes d'un film de YBCO sur MgO peut alors être représenté comme sur la figure IV.18.

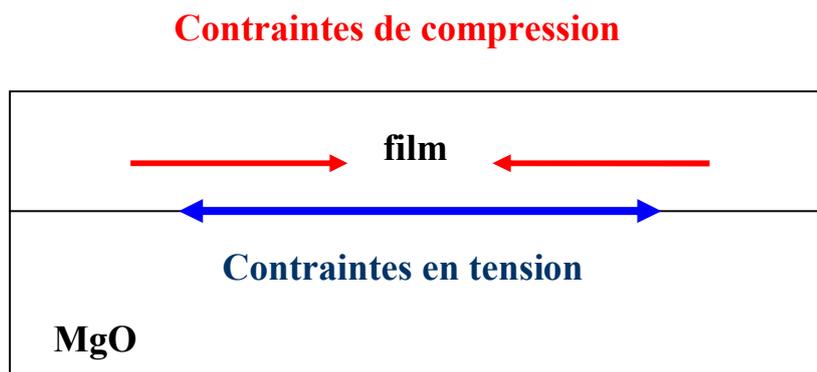


Figure IV.18: Etat des contraintes d'un film de YBCO sur le substrat MgO.

Le film va donc se trouver dans un état particulier soumis à deux forces opposées dans l'épaisseur qui vont fortement influencer la microstructure de la couche.

Un film de YBCO déposé sur MgO se trouve donc sous un état de légère compression.

Quoi qu'il en soit, savoir si le film est en compression à sa température de transition est difficile à déterminer. C'est en tout cas, à ce moment que s'opère un équilibre entre les contraintes en tension dans le plan dues au désaccord de mailles et celles en compression dues au refroidissement. A la température de croissance l'énergie élastique du film augmente fortement et donc le système dans ce cas là se relaxe par la formation des dislocations d'accommodations.

En fait l'état de contrainte de la couche peut varier suivant plusieurs points :

- Le substrat utilisé, car la différence de taille entre la maille de celui-ci et celle de la couche ainsi que leur différence de coefficients de dilatation engendrent des contraintes dans le film.
- Le taux d'oxygène δ dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ car plus δ est grand et plus le nombre de lacunes d'oxygène est élevé et plus le volume de la maille augmente. Ceci est précisé dans le paragraphe suivant :

Le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est une pérovskite donc c'est une structure très sensible aux lacunes d'oxygène et de plus, sa composition varie suivant la technique et les conditions de dépôt utilisées. On a donc, en fait, un composé de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ où δ représente le degré de sous oxygénation de la maille. Ce paramètre est important car l'insertion dans le film de lacunes d'oxygène influe sur plusieurs points tels que le nombre de charges dans le matériau, la constante diélectrique et le paramètre de maille de la structure.

Par ce que les films d'YBCO sont habituellement déposés dans leur état tétragonal orienté selon l'axe c perpendiculaire à l'interface – substrat et suivie par un refroidissement de la température de croissance à la température ambiante, selon cette procédure les films ont des structures polydomaine disposées régulièrement .

Ainsi, selon le modèle théorique proposé dans le chapitre II, toutes les cas où le film est en tension ($a > a_S$, c-à-d $\epsilon_M > 0$), il stabilise dans une phase monodomaine comprenant la variante qui a l'axe du tétragonalité perpendiculaire à l'interface film /substrat (figure II.15 carte de stabilité). Dans notre cas $a_{\text{film}} < a_S$ qui induit une croissance de structure polydomaine mais la technique utilisée et nos conditions de déposition (T_S , P_{O_2}) permet à la déposition d'une couche monocristalline.

Les supraconducteurs de YBCO subissent une transformation tétragonale –orthorhombique à une température dans la gamme de 500 –700 °C, selon la pression partielle de l'oxygène.

L'analyse [101,102] a montré que le facteur cinétique de la croissance est prépondérant par rapport au facteur thermodynamique. Les facteurs cristallographiques liés au substrat et à celui de l'épitaxie sont importants au début du dépôt, et c'est ensuite la cinétique de croissance qui détermine la frontière entre îlots au niveau du joint de grains. La géométrie du substrat bi-cristallin n'a alors plus d'effet sur la structure finale du joint de grains du film épitaxie. Cette dernière est seulement déterminée par la géométrie des îlots de croissance et par la compétition entre terrasses de croissance au niveau du joint de grains.

Ces résultats ont montré que les modes de croissance sont différents selon le substrat, conduisant à une rugosité des films. Ils montrent aussi que les mêmes types de défauts de croissance se retrouvent pour les deux types de substrat. Nous avons montré aussi, que la rugosité des interfaces est en relation directe avec leur désaccord de maille. A titre d'exemple, la rugosité des interfaces $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{SrTiO}_3$ sont plus faibles que celles de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{MgO}$, et augmentent avec l'écart des paramètres.

La plupart des développements en électronique sont basés sur des films de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La maîtrise de ceux-ci a été très rapide soit par ablation laser, par pulvérisation cathodique ou par évaporation réactive en présence d'oxygène. La qualité du film est caractérisée par son homogénéité et son courant critique. Elle est très dépendante des qualités de l'épitaxie réalisée et donc des substrats utilisés.

Nous avons établi que le choix de substrat est déterminé par ses propriétés qui sont les suivantes:

- ◆ maille cristalline voisine de celle du SHTC;
- ◆ coefficient de dilatation thermique proche de celui du SHTC;
- ◆ interaction chimique avec le SHTC négligeable;
- ◆ susceptibilité d'être aisément préparé avec un excellent état de surface.
- ◆ possibilité de la diffusion mutuelle entre le film et l'interface de substrat.

D'après l'étude bibliographique menée précédemment, les substrats les plus couramment utilisés pour déposer des films de BST sont :

- l'Oxyde de magnésium : MgO ,
- l'Aluminate de lanthane : LaAlO_3 ,
- Titanate de strontium SrTiO_2 .

Les substrats tels que SrTiO_3 ou MgO , initialement les plus utilisés, ont été depuis fortement concurrencés par LaAlO_3 et Al_2O_3 (saphir face R) pour les applications micro-ondes.

Le substrat MgO présente un inconvénient majeur : la valeur de désaccord entre les deux paramètres de réseaux est très élevé où l'énergie interfaciale est trop forte qui peut être réduite par un relâchement des distorsions du réseau par la formation de dislocations à l'interface ou par changement considérable des paramètres de réseau du film déposé (changement de phase).

STO présente un petit désaccord des paramètres de deux réseaux ; des orientations différentes de la surface qui peut affecter l'orientation souhaitable et la structure du film.

LaAlO₃ présente toutefois un inconvénient majeur : la présence de macles au niveau d'interface en très grand nombre qui réduisent la perfection des films à grande échelle.

L'étude des images de HREM de vues transverses de films YBCO déposés sur SrTiO₃ et MgO donne la possibilité de qualifier les différents défauts structuraux dans la couche et l'état de cohérence de l'interface entre la couche et le substrat.

Ainsi on peut distinguer trois types des défauts existant dans les échantillons :

- Les macles ou les domaines orientés;
- Désordres des cations;
- Non stœchiométrie de l'oxygène.

Les images de HREM obtenu pour YBCO/MgO montre une interface semi-cohérente, où les contraintes de désaccord se relaxent par la formation des dislocations d'accommodation du type vis.

Par contre, dans le cas de l'interface YBCO/STO où on a un bon accord des paramètres de deux réseaux , la structure montre une grande rugosité.

Dans le but de déterminer les effets spécifiques de la nature de substrat sur la croissance de la phase orthorhombique et le rôle du désaccord de paramètre cristallin sur la rugosité des interfaces, nous avons étudié les dislocations d'accommodation existant à l'interface et l'énergie élastique d'équilibre.

Les valeurs des densités d'énergie W des contraintes de désaccord caractérisant les phases tétraogonales et orthorhombiques, sont plus proches; les différences entre ces valeurs n'excèdent pas 3%.

La croissance du film est assurée pour une valeur minimale de l'énergie élastique. Nous avons constaté que la phase tétraogonale, énergiquement, est le plus favorable. Par conséquent, on s'attend à ce que la phase tétraogonale soit formée à l'étape initiale de la croissance de film.

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu quand on cherche la meilleure méthode de déposition sur un substrat donné. Citons parmi les plus importants, on cite : le vide requis, le taux de déposition, l'énergie des molécules déposées, la nécessité de contrôler l'évaporation simultanée de plusieurs éléments et celle de contrôler la température du substrat. Cette dernière condition est

certainement la plus facile à réaliser par les méthode PLD et PVD. L'énergie des particules déposées est un facteur important. La pulvérisation cathodique et l'ablation laser sont

certainement les méthodes les plus efficaces au regard de ce paramètre. Du point de vue de la possibilité d'avoir le dépôt de plusieurs éléments différents (soit simultanément, soit consécutivement), ces deux méthodes sont également très bonnes.

La comparaison des propriétés structurales et électriques du film mince supraconducteur YBCO, préparé par plusieurs méthodes de déposition, consiste à tenir compte des mêmes paramètres thermodynamiques de dépositions (température du substrat et pression d'oxygène).

Parmi les méthodes de déposition on a constaté que seule les méthodes PLD et de pulvérisation de permettent la production des films monocristaux de bonne qualité ayant d'excellents paramètres électriques.

Les films pulvérisés ont montré une qualité structurale plus élevée à cause de la faible vitesse de déposition qui favorise la formation d'un film avec une faible densité des défauts. Les temps de déposition suffisamment longs pendant la pulvérisation mènent à la déficience de Ba dans les films développés à températures élevées.

La surface très lisse des films orientée selon c par PLD, résulte probablement de la mobilité élevée des atomes sur la surface de film.

Ces deux méthodes de croissance conduisent à une qualité cristalline remarquable (faible concentration des défauts structuraux) et à une orientation souhaitable.

Nous avons déduit à travers ce travail que le résultat le plus important est que la structure du film monocristal n'est pas seulement déterminée par le mode de croissance, mais également par la géométrie du substrat pour les monocristaux d'YBCO préparés par ablation laser.

- [1] Joseph. Baixeras, « Les Supraconducteurs Applications à l'électronique et à l'électrotechnique ».Ed. Eyrolles. 1998
- [2] L. Smart et Eliane Moore, «Introduction à la chimie du solide ». Ed.Massons. Paris 1997.
- [3] Kittell « physique de l'état solide » Ed. Bordas, Paris, 1983.
- [4] J.P Changeux et H.O.Henkel “Les promesses de la supraconductivités”.
RDT info N°36 Janvier 2003.
- [5] Philippe Monod, Rapport, «Matériaux Supraconducteurs » Ecole Normale Supérieure, LPMC, Paris.
- [6] LARSSON, Peter. Thèse de doctorat :Sub-micron Structures in Laser Ablated
 $YBa_2Cu_3O_{7+x}$ Thin Film. Göteborg, Sweden, 1999.
- [7] N. M. Plakida. *High-Temperature Superconductivity* (Springer-Verlag, New York, 1995).
- [8] D. M. Ginsberg, editor. *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*,
pp. 67–122 (World Scientific, Singapore, 1994).
- [9] Stefan Gariglio Thèse « Transport properties of $LaTiO_{3+\delta}$ and $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin film : a study of
correlation effects », Génes, Italy 2003.
- [10] Gutkin M Yu, Mikaelyan K N and Ovid'ko I A 1998 *Phys. Solid State* **40** 186
- [11] Vladimirov V I, Gutkin M Yu and Romanov A E 1988 *Poverkhnost* **6** 46 (in Russian)
- [12] K.Wasa, H.Adachi, Y.Ichikawa, K.Setsune et K.Hirochi “ Basic thin film processing for high- T_C
supraconductors”
- [13] Ovid'ko I A 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L97
- [14] N. Nguyen, J. Choynet, M. Hervieu et B. Raveau ; *J. Solid State Chem*, 39. 120 (1989).
- [15] Anaut Narlikar. « Studies of High Temperature Supraconductors » .Vol 2. Ed Science Nova; 1990.
- [16] Tasker P.W, *J. Phys. C: Solid State phys.* 12, 4977.
- [17] James. M. Howe, « Interfaces In Materials ». Ed
- [18] G. Martin, J.Levy, J. Oudar, G. Saada et G. Saintfort, « Interfaces et Surfaces en
Métallurgie ». Ed. TransTech publications 1975.
- [19] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, « Métallurgie du Minerai du Matériau ». Ed.
Massons. 1998.
- [20] Klaus Van Benthem Thèse « Electron Microscopic Investigation of the Bonding Behaviour of Metals
on $SrTiO_3$ substrates ». Stuttgart. Jun 2002
- [21] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Pergamom Press, 3rd Edition, London/Oxford
(1984).
- [22] F. Ernst, *Materials Science and Engineering R* 14 (1995) 97.
- [23] A. E. Romanov, T. Wagner, and M. Rühle, *Scripta Materialia* 38, 869 (1998).
- [24] P. B. Mozhaev, P. V. Komissinski, N. P. Kukhta, A. Kiihle, G. A. Ovsyannikov,

- and J. L. Skov « Comparison of High-Pressure dc-Sputtering and Pulsed Laser Deposition of Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Films ». *Journal of Superconductivity*, Vol. 10, No. 3, 1997.
- [25] van der Merwe J H 1991 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** 187
- [26] Zhang P, Haage T, Habermeier H-U, Kazimirov A, Ruf T and Cardona M 1997 *J. Alloys Compounds* **251** 70
- [27] Plakida *High-Temperature Superconductors* (Berlin: Springer) N M 1995.
- [28] Bobylev S V, Ovid'ko I A and Sheinerman A G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224507
- [29] Jain S C, Harker A H and Cowley R A 1997 *Phil. Mag. A* **75** 1461
- [30] Vladimirov V I, Gutkin M Yu and Romanov A E 1988 *Poverkhnost* **6** 46 (in Russian)
- [31] Gutkin M Yu, Mikaelyan K N and Ovid'ko I A 1998 *Phys. Solid State* **40** 1864
- [32] A. L. Roytburd, *J. Appl. Phys.* **83**, Number 9 1998.
- [33] A. L. Roytburd, *J. Appl. Phys.* **83**, 239. 1998, part II.
- [34] Jacque Villain, Alberto Pinpinelli, « Physique de la Croissance Cristalline ». Ed. Eyrolles. 1995.
- [35] Hilgenkamp. et J. Mannhart *Reviews of Modern Physics*, Vol. 74, No. 2, 2002, p.485-549
- [36] Dimos, D., P. Chaudhari et J. Mannhart. *Phys. Rev. B.*, Vol. 41, No. 7, 1990, p.4038-4049
- [37] Ohshima. S. et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 11, No. 1, 2001, p.3493-3496.
- [38] Hammond, R.H. et R. Bormann. *Physica C*, 162-164, 1989, p.703-704.
- [39] Mike. Abrecht Thèse « Photoemission Studies of the Thin Films Grows by Pulsed Laser Deposition; Epitaxial Strain Effects on the Electronic Structure of High Temperature Superconductors ». École Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2003.
- [40] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1997).
- [41] J. Borck, S. Linzen, K. Zach, and P. Seidel, *Physica C* **213**, 145 (1993).
- [42] 3.5 D. Ariosa, M. Abrecht, D. Pavuna, and M. Onellion, *Proceedings of SPIE* **4058**, 129 (2000).
- [43] Stéphane Savard , Sherbrooke Thèse « Fabrication et étude de composants micro-ondes planaires supraconducteurs », Québec, Canada, janvier 2004
- [44] LARSSON, Peter. Thèse de doctorat :Sub-micron Structures in Laser Ablated YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Film. Göteborg, Sweden, 1999, 288 p.
- [45] Y. Ichikawa, H. Adachi, T. Mitsuyu, et K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys* **27**, (1988).
- [46] Claudine Noguera, « Physique et chimie des surfaces d'oxydes ». Ed. Eyrolles. 1995.
- [47] C. H. P. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Solids" *Els. Sci. Publ*, 2nd ed. 1972.

- [48] Anaut Narlikar. « Studies of High Temperature Supraconductors » .Vol 1. Ed Science Nova; 1990.
- [49] A. Cornet et J. P. Deville. « Physique et Ingénierie des Surfaces ». Ed EDP science.1998.
- [50] H.C. Li, G. Linker, F. Ratezel, R. Smithey et J. Geerk, Appl. Phys. Lett. 52, (1988)1098.
- [51] J. Yeh, M. Hong and R. J. Felder, Appl. Phys. Lett. 54, (1989) 1163.
- [52] J. Gea, Y. Z. Zhang, B. R. Zhao, P. Out, C. W. Yuan and L. Li, Appl. Phys. Lett. 53, (1988) 2675.
- [53] O. Meyer, J. Geerk, H. Kittel, G. Linker, and R. Schneider. Chinese Journal of Physics, vol 31, N° 6-11 (1993).
- [54] D. Dr. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conry, A. M. Goldman, J. Morton and Y. J. Zhang, Appl. Phys. Lett. 53, (1988) 1973.
- [55] J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, R. C. Farrow, A. R. Korton and K. T. Short, Appl. Phys. Lett. 53, (1988)2683.
- [56] G. Koren, E. Polturak, B. Fisher and D. Cohen, Appl. Phys. Lett, 53, (1988) 2330.
- [57] B. Roas, B. Hensel, G. Saemann and L. Schutz, Appl. Phys. Lett, 54, (1989) 1051.
- [58] K. Watanaba, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi and Y. Muto, Appl Phys. Lett, 54, (1989) 575
- [59]L. S. Hung, S. T. Lee, G. H. Braunstein and J. A. Agostinelli, J. Appl. Phys. 66, (1989) 463.
- [60] K. Zhang, B. S. Kwak, E. P. Boyed, A. C. Wright, and A. Erbil, Appl Phys. Lett, 54. (1989) 380.
- [61] P. B. Mozhaev, P. V. Komissinski, N. P. Kukhta, A. Kiihle, G. A. Ovsyannikov, and J. L. Skov. Journal of superconductivity. Vol. 10. No. 3. 1997.
- [62] U. Poppe. J. Schubert, R. R. Arons. W Evers. C. H. Freiburg. W Relchert. K . Schmidt. W Sybertz and K Urban. Solid State Commun. 66. 661 (1988).
- [63] M. Lorenz, H. Hochmuth, J. Frey, H. Borner, J. Lenzner, G. Lippold, T. Kaiser and M.A. Hein EUCAS'97 p.283.
- [64] B. Schey, T. Bollmeir, M. Kuhn, W. Biegel, B. Stritzker, Rev. Sci. Instr. 69(1998)474.
- [65] B. Dam, J.H. Rector, J.Johansson, J.Huijbregtse, D.G.De Groot, J. Appl. Phys. 83(1998)3386.
- [66] A.Abrutis, J.P. Senateur, T. Weis, V. Kubilius, V. Bigelyte, Z. Saltyte, B. Vengalis, A. Jukna. Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 959.
- [67] H. Zama, T. Morishita. Jpn. Appl. Phys. 35 (1996) 770.
- [68] J. Zhao, Y. Q. Li, C. S. Chern, P. Lu, P. Nrris, B. Gallois, B. Kear, F. Cosandey, X. D. Wu, R. E. Muenchausen, S. M. Garrison. Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1254.
- [69] K. Watanaba, B. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. IWASAKI? K. Noto and Y. Muto; Appl Phys. Lett. 54 (1989) 1920.

- [70] L.A. Tietz, C.B. Carter, D.K. Lathrop, S.E. Russek, R.A. Buhrman and J.R. Michael, *J. Mat. Res.* 4 (1989) 1072.
- [71] S. McKernan, M.G. Norton and C.B. Carter, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1052.
- [72] T.S. Ravi, D.M. Hwang, R. Ramesh, S.W. Chan, L. Nazar, C.Y. Chen, A. Inam and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 10141.
- [73] R. Ramesh, D. Hwang, T.S. Ravi, A. Inam, J.B. Barner, I. Nazar, S.W. Chan, C.Y. Chen, B. Dutta, T. Venkatesan and X.D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 2243.
- [74] B.H. Moeckly, S.E. Russek, D.K. Lathrop, R.A. Buhrman, J. Li and J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1687.
- [75] M.G. Norton and C.B. Carter, *J. Cryst. Growth* 110 (1991) 641.
- [76] S.-T. Lee, S. Chen, L.S. Hung and G. Braunstein, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 286.
- [77] N.G. Chew, S.W. Goodyear, R.G. Humphreys, J.S. Satchell, J.A. Edwards and M.N. Keene, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1516.
- [78] J.D. Budai, R. Feenstra, L.A. Boatner, *Phys. Rev. B* 39 . 1989 12355.
- [79] F. Miletto Granozio, F. Ricci, U. Scotti di Uccio, J.C.
- [80] A. Cassinese, A. Di Chiara, F. Miletto Granozio, S. Saiello, U. Scotti di Uccio, M. Valentino, *J. Mater. Res.* 10 199511.
- [81] S. Poelders, R. Auer, G. Linker, R. Smithey, R. Schneider, *Physica C* 247 1995 309.
- [82] J.Z. Wu, P.Y. Hsieh, A.V. McGuire, D.L. Schmid, L.T. Wood, Y. Shen, W.K. Chu, *Phys. Rev. B* 44 1991 12643.
- [83] M. Covington, R. Scheuerer, K. Bloom, L.H. Greene, *Appl. Phys. Lett.* 68 1996 1717.
- [84] J.W. Seo, B. Kabius, C.L. Jia, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban, *Physica C* 225 1994 158.
- [85] H.U. Habermeier, A.A.C.S. Lourenc,o, B. Friedl, J. Kircher, J. Kohler, *Solid State Commun.* 77 1991 683.
- [86] F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, *J. Alloys Comp.* 251 . 1997 332.
- [87] J.P. Zheng, S.Y. Dong, D. Bhattacharia, H.S. Kwok, *J. Appl. Phys.* 70 1991 7167.
- [88] C.B. Eom, A.F. Marshall,
- [89] C. Rossel, A. Catana, R.R. Schultz, E.J. Williams, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, C. Thivet, *Physica C* 223 1994 370.
- [90] A.F. Marshall, C.B. Eom, *Physica C* 207 1993 239.
- [91] S.K. Streiffer, B.M. Lairson, J.C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* 57 1990 2501.
- [92] B. V. Vuchic, K. L. Merkle, P. M. Baldo, k ; A. Dean, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, H. Zhang, and L. D. Marks, *Physica C* 270, 75 (1996).

- [93] D. B. Buchholz, J. S. Lei, S. Mahajan, P. R. Markworth, R. P. H. Chang, B. Hinds, T. J. Marks, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y. Huang, and K. L. Merkle, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3037(1996).
- [94] J. Ayache, A. Thorel, J. Lesueur and U. Dahmen. *Journal of Applied Physics* Vol 84, N°9 (1998) 4921
- [95] Lesueur, M. Aprili, X. Grison J. Ayache, S. J. Kim et A. Thorel. *EdP Sciences, Journal de Physique IV*, (1999) Pr4-207-216.
- [96] Thèse de Se Jong Kim 20 décembre 2000 Orsay.
- [97] S.J. Kim, J. Ayache, J. Lesueur, X. Grison, G. Passerieux, *Physica C*, 2002 (soumis)
- [98] J. Ayache. chapitre du livre « *Crystal growth in thin solid films : Control of epitaxy* » Ed. M. Guilloux Viry and A. Perrin (2002).
- [99] Norton D. P., Lowndes D. H., Zheng X. Y., Zhu, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 9760.
- [100] Zheng X. Y., Lowndes D. H., Zhu S., Budai J. D., Warmack R. J., *Phys. Rev. B* 45 (1992) 7584.
- [101] J. Ayache, A. Thorel, J. Lesueur and U. Dahmen. *Journal of Applied Physics* Vol 84, N°9 (1998) 4921
- [102] J. Lesueur, M. Aprili, X. Grison J. Ayache, S. J. Kim et A. Thorel, *Journal de Physique IV*, (1999) P4-207.